

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C08F 210/06, C08J 5/18, C08L 23/14, B32B 27/32	A1	(11) 国際公開番号 WO00/20473 (43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)																		
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05478 (22) 国際出願日 1999年10月5日(05.10.99) (30) 優先権データ <table border="0"><tr><td>特願平10/284084</td><td>1998年10月6日(06.10.98)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平10/335513</td><td>1998年11月26日(26.11.98)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平11/158893</td><td>1999年6月7日(07.06.99)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平11/162905</td><td>1999年6月9日(09.06.99)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平11/173771</td><td>1999年6月21日(21.06.99)</td><td>JP</td></tr><tr><td>特願平11/236128</td><td>1999年8月23日(23.08.99)</td><td>JP</td></tr></table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 瀬田 寧(SETA, Yasushi)[JP/JP] 南 裕(MINAMI, Yutaka)[JP/JP] 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba, (JP)		特願平10/284084	1998年10月6日(06.10.98)	JP	特願平10/335513	1998年11月26日(26.11.98)	JP	特願平11/158893	1999年6月7日(07.06.99)	JP	特願平11/162905	1999年6月9日(09.06.99)	JP	特願平11/173771	1999年6月21日(21.06.99)	JP	特願平11/236128	1999年8月23日(23.08.99)	JP	(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) (81) 指定国 DE, US 添付公開書類 国際調査報告書
特願平10/284084	1998年10月6日(06.10.98)	JP																		
特願平10/335513	1998年11月26日(26.11.98)	JP																		
特願平11/158893	1999年6月7日(07.06.99)	JP																		
特願平11/162905	1999年6月9日(09.06.99)	JP																		
特願平11/173771	1999年6月21日(21.06.99)	JP																		
特願平11/236128	1999年8月23日(23.08.99)	JP																		
(54)Title: PROPYLENE-BASED RANDOM COPOLYMERS AND PROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITIONS, FILMS THEREOF AND PROPYLENE-BASED RESIN LAMINATES (54)発明の名称 プロピレン系ランダム共重合体及びプロピレン系樹脂組成物、及びそれらのフィルム、並びにプロピレン系樹脂多層積層体 (57) Abstract (1) Random copolymers of propylene, ethylene and 1-butene having specific properties; (2) resin compositions comprising random copolymers of propylene, ethylene and 1-butene having specific properties and a nucleating agent; (3) resin compositions of random copolymers of propylene, ethylene and 1-butene having specific properties and a propylene-based polymer; films with the use thereof; and multilayered laminates of propylene-based resins having a propylene-based polymer as the outermost layer which achieve excellent heat-sealing properties and have favorable stripping and antiblocking properties.																				

本発明は、本発明は、(1) 特定の性状を有するプロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体、(2) 特定の性状を有するプロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体と核剤との樹脂組成物、(3) 特定の性状を有するプロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体とプロピレン系重合体との樹脂組成物、及びこれらを用いたフィルム、さらには、最外層が特定のプロピレン系重合体からなるプロピレン系樹脂多層積層体であって、優れたヒートシール性を発現し、スリップ性及びアンチブロッキング性を兼ね備えたものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	ガボン	LS	レソト	SK	スロバキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GG	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレンダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CN	中国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明 細 書

プロピレン系ランダム共重合体及びプロピレン系樹脂組成物、及びそれらのフィルム、並びにプロピレン系樹脂多層積層体

技術分野

本発明は、プロピレン系ランダム共重合体及びプロピレン系樹脂組成物、及びそれらのフィルム、さらにはプロピレン系樹脂多層積層体に関し、詳しくは、成形性、ヒートシール性等のフィルム物性の改良されたプロピレン系ランダム共重合体及びプロピレン系樹脂組成物、及びそれらのフィルム、さらにはプロピレン系樹脂多層積層体に関する。

背景技術

結晶性プロピレン系重合体のフィルムは、その優れた剛性、透明性、及び防湿性等を活かして広く包装用フィルムとして使用されている。包装用フィルムは、しばしば袋状に加工して使用されているが、フィルムを袋状に加工し内容物を充填した後に袋口を閉じる一連の操作は、通常加熱した棒により圧縮してフィルムどうしを熔融接着するヒートシールと呼ばれる操作により行われている。近年、これら一連の製袋、包装工程は生産性向上のため大型製膜機による高速製膜化が図られており、ヒートシール性に優れた素材の開発が強く要望されている。また、これら二次加工工程を円滑に行うため包装用フィルムには、スリップ性、アンチブロッキング性が優れていることが必須の特性として要求されている。

しかし、プロピレン単独重合体のフィルムは、ヒートシールするには高い温度で、かつ長い時間の圧縮が必要であるという欠点を有する。そこで、この欠点を改良する目的でエチレンや1-ブテン、及びその他の

α -オレフィンとプロピレンとの共重合が広く行われてきた。

しかしながら、チーグラナッタ触媒を用いてプロピレン系重合体を製造する従来技術においては、十分なヒートシール性改良効果を得るために多量のエチレンや1-ブテン、及びその他の α -オレフィン等のコモノマーを共重合する必要があった。また、これらのコモノマーはしばしば低分子量成分に集中して含まれており、結晶性に乏しいベとつきの原因成分（以下ベとつき成分と呼ぶ）になっていた。そのため、ポリプロピレンフィルム本来の特徴である剛性が大きく低下したり、フィルムどうしがブロッキングして二次加工に支障をきたしたり、ブリード白化による外観不良を起こしたりして実用に耐えるものとはならなかった。

この欠点を改良するため従来技術においては、ベとつき成分を不活性溶剤中に溶解し、除去する試みが行われてきた。しかしながら、ベとつき成分を効率的に洗い落とし、かつヒートシール性に寄与する低温融解成分が洗浄により減少するのを抑制することは非常に困難であり、工業的に満足のいくものではなかった。一方、近年いわゆるメタロセン系触媒によるプロピレン系重合体の適用が盛んに検討されている。メタロセン系触媒による重合体は分子量分布や組成分布が極めて狭いことが特徴である。ところが、成形安定性を保持したり、成形体に幾つもの相反する物性を持たせたりするためには分子量分布や組成分布を逆に広げた方がよいことが指摘されており、メタロセン系触媒によるプロピレン系重合体の組成物がいろいろと提案されている。しかしながら、工業的に満足のいく方法によって用途、成形法に合わせた樹脂特性の重合体を自由に得ることは未だに出来ていない状況である。

発明の開示

本発明は、上記観点からなされたもので、ポリプロピレンのフィルム

が本来有する剛性、透明性及び防湿性等の好ましい特性を損なうことなく、優れたヒートシール性を発現し、かつ高速製袋に必要なスリップ性及びアンチブロッキング性を兼ね備えたフィルムを得ることができ、また製膜速度を高速化してもフィルム品質の低下が極めて小さいプロピレン系ランダム共重合体及びプロピレン系樹脂組成物、及びそれらのフィルム、さらにはプロピレン系樹脂多層積層体を提供することを目的とするものである

すなわち、本発明は以下に述べる第一発明～第四発明からなるものである。

[第一発明]

1. プロピレン、エチレン及び1-ブテンの共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%)) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%)) の和 ($\alpha + \beta$) が0.1～1.5である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、
($T_p - 5$) °C～($T_p + 5$) °Cの温度範囲において溶出する量 W_p (重量%) が20以上である

③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の (I-1) ～ (I-3) の関係を満たす

0.1 ≤ ($\alpha + \beta$) < 2 の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (I-1)

2 ≤ ($\alpha + \beta$) < 1.2 の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (I-2)

1.2 ≤ ($\alpha + \beta$) ≤ 1.5 の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (I-3)

2. プロピレン、エチレン及び1-ブテンの共重合体であって、下記の④～⑥を満たす上記1記載のプロピレン系ランダム共重合体。

④ α と β の差 ($\alpha - \beta$) が下記 (I-4) 式の関係を満たす

$$-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5 \quad \dots (I-4)$$

⑤ W_p と ($\alpha + \beta$) が下記 (I-5) 式の関係を満たす

$$90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \quad \dots (I-5)$$

⑥ W_0 と ($\alpha + \beta$) が下記の (I-6) ~ (I-8) の関係を満たす

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、} W_0 \leq 1 \quad \dots (I-6)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) < 14 \text{ の場合、} W_0 \leq (\alpha + \beta - 2) / 2 \quad \dots (I-7)$$

$$14 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、} W_0 \leq 6 \quad \dots (I-8)$$

3. W_0 と ($\alpha + \beta$) が下記の (I-9) 及び (I-10) の関係を満たす上記1または2記載のプロピレン系ランダム共重合体。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、} W_0 \leq 0.5 \quad \dots (I-9)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、} W_0 \leq (\alpha + \beta - 3) / 2 \quad \dots (I-10)$$

4. ($T_p + 5$) °C以上の温度範囲において溶出する量 W_H (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記式 (I-11) の関係を満たす上記1~3のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

$$0.1 \leq W_H \leq (\alpha + \beta) \quad \dots (I-11)$$

5. 共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記式 (I-12) 及び (I-13) の関係を満たす上記1~4のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ の場合、} E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6 \quad \dots (I-12)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、} E \leq 3 \quad \dots (I-13)$$

6. メルトインデックス MI (g/10min) が $0.1 \sim 200$ g/10minである上記1~5のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

7. ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標（P（モル%））が98モル%以上である上記1～6のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

8. ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比（ M_w/M_n ）が2～6である上記1～7のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

9. 上記1～7のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体からなるフィルム。

〔第二発明〕

1. (i) プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体に、
(ii) 核剤を配合してなるプロピレン系ランダム共重合体組成物であって、示差走査型熱量計（DSC）で測定した、結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_c （℃）と融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m （℃）とが、下記式（II-1）

$$T_c \geq 0.75 \times T_m - 5 \quad \dots (II-1)$$

を満たし、かつ昇温分別クロマトグラフの0℃以下の範囲において溶出する量 W_0 （重量%）が6重量%以下であることを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体組成物。

2. (i) プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③の条件を満たすプロピレン系ランダム共重合体に、
(ii) 核剤を配合してなるプロピレン系ランダム共重合体組成物。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α （モル%）と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β （モル%）との和（ $\alpha + \beta$ ）が0.1～1.5モル%であり、

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_{pt} (°C) としたとき、 $(T_{pt} - 5)$ °C ~ $(T_{pt} + 5)$ °Cの温度範囲において溶出する量 W_{pt} (重量%) が20重量%以上であり、

③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} (重量%) と前記 $(\alpha + \beta)$ が下記式 (II-2) ~ (II-4) の関係を満たす。

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 2$ のとき、 $W_{0t} \leq 1$. . . (II-2)

2. $2 \leq (\alpha + \beta) < 12$ のとき、 $W_{0t} \leq (\alpha + \beta) / 2$. . (II-3)

3. $12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ のとき、 $W_{0t} \leq 6$. . . (II-4)

3. (i) 成分の配合量が、(i) 成分100重量部に対して0.001~5重量部である上記1又は2に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

4. (i) 成分において、メルトインデックスMI (g/10min) が0.1~200g/10minである上記1~3のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

5. (i) 成分において、 ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標P (モル%) が98モル%以上である上記1~4のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

6. 上記1~5のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物からなるフィルム。

7. 上記1~5のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物を少なくともその一層成分とする多層フィルム。

[第三発明]

1. (A) プロピレン、エチレン及び1-ブテンからなるプロピレン系ランダム共重合体55~99重量部、(B) 示差走査型熱量計により測

定した結晶化温度 T_{CB} (°C) が (A) 成分の同結晶化温度 T_{CA} (°C) より高いプロピレン系重合体 45 ~ 1 重量部からなる樹脂組成物であつて、示差走査型熱量計により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_C (°C) と融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m (°C) とが式 (III-1)

$$T_C \geq 0.75 \times T_m - 5 \quad \dots (III-1)$$

の関係を満たし、かつ昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (wt%) が 6 wt% 以下であるプロピレン系樹脂組成物。

2. (A) 成分が、昇温分別クロマトグラフィー (TREF) において主溶出ピーク温度を T_p (°C) とし、 $(T_p - 5)$ °C ~ $(T_p + 5)$ °C の温度範囲で溶出する量を W_p (wt%) とした場合、式 (III-2)

$$20 \leq W_p \leq 65 \quad \dots (III-2)$$

の関係を満足するプロピレン、エチレン及び／又は 1-ブテンからなるプロピレン系ランダム共重合体である上記 1 記載のプロピレン系樹脂組成物。

3. 示差走査型熱量計により測定した (B) 成分の結晶化温度 T_{CB} (°C) が (A) 成分の同結晶化温度 T_{CA} (°C) より 10°C 以上高い上記 1 又は 2 に記載のプロピレン系樹脂組成物。

4. (A) 成分が、下記 (a1) ~ (a3) の性状を有するプロピレン、エチレン及び 1-ブテンからなるプロピレン系三元ランダム共重合体である上記 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

(a1) ^{13}C -NMR により測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) 及び 1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 $(\alpha + \beta)$ (モル%) が 0.1 ~ 1.5 モル% であり、

(a2) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) において主溶出ピー

ク温度を T_{pt} (°C) とした場合、 $(T_{pt}-5)$ °C ~ $(T_{pt}+5)$ °C の温度範囲で溶出する量 W_{pt} (wt%) が 20 wt% 以上であり、及び

(a 3) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の 0 °C 以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} (wt%) と $(\alpha + \beta)$ (モル%) が下記式 (II-3) ~ (III-5) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ の場合、 } W_{0t} \leq 1 \quad \dots (III-3)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ の場合、 } W_{0t} \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (III-4)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W_{0t} \leq 6 \quad \dots (III-5)$$

5. (B) 成分が、示差走査型熱量計により測定した融解曲線における示差熱量 ΔH_B (J/g) と融点 T_{mB} (°C) が式 (III-7) の関係を満たすプロピレン系重合体である上記 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

$$\Delta H_B \geq T_{mB} / 2 + 10 \quad \dots (III-7)$$

6. 上記 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物からなるフィルム。

[第四発明]

1. 最外層の少なくとも一方が下記のプロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B] からなる層により構成されているプロピレン系樹脂多層積層体。

プロピレン系重合体 [A]

プロピレンとエチレンのランダム共重合体であって、下記の①~③を満たすプロピレン系ランダム共重合体。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 γ が 0.2 ~ 10 重量%である

② 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、

($T_p - 5$) °C ~ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量 W_p が 20 重量%以上である

③昇温分別クロマトグラフの 0 °C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と γ が下記 (A1) 式の関係を満たす

$$W_0 \leq (3 + 2\gamma) / 4 \dots (A1)$$

プロピレン系重合体 [B]

プロピレン、エチレン及び 1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①~③を満たすプロピレン系ランダム共重合体

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の 1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) が 0.1 ~ 1.5 である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、($T_p - 5$) °C ~ ($T_p + 5$) °C の温度範囲において溶出する量 W_p が 20 重量%以上である

③昇温分別クロマトグラフの 0 °C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の (B1) ~ (B3) の関係を満たす

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ の場合、} W_0 \leq 1 \dots (B1)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 1.2 \text{ の場合、} W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2 \dots (B2)$$

$$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ の場合、} W_0 \leq 6 \dots (B3)$$

2. プロピレン系重合体 [A] がさらに下記の関係を満たす上記 1 記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

④示差走査型熱量計 (DSC) により測定した共重合体の融点 T_m (°C) と γ が下記式 (A2) の関係を満たす

$$T_m \leq 160 - 5\gamma \dots (A2)$$

3. プロピレン系重合体 [A] がさらに下記の関係を満たす上記 1 また

は2記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑤昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、
($T_p + 5$) °C以上の温度範囲において溶出する量 W_H (重量%) と γ
が下記式 (A 3) の関係を満たす

$$0.1 \leq W_H \leq 3\gamma \cdots (A 3)$$

4. プロピレン系重合体 [A] がさらに下記関係を満たす上記1～3
のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑥共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E が2.5重量%以下
であり、かつ E と γ が下記式 (A 4) の関係を満たす

$$E \leq (2\gamma + 15) / 10 \cdots (A 4)$$

5. プロピレン系重合体 [A] における γ が3～7重量%である上記1
～4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

6. 最外層の少なくとも一方が下記のプロピレン系重合体 [B] からな
る層により構成されているプロピレン系樹脂多層積層体。

プロピレン系重合体 [B]

プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、
下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α
(モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位
の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) が0.1～1.5である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、
($T_p - 5$) °C～($T_p + 5$) °Cの温度範囲において溶出する量 W_p が
20重量%以上である

③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0
(重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の (B 1) ～ (B 3) の関係を満たす

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 2$ の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (B 1)

$2 \leq (\alpha + \beta) < 1.2$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (B 2)

$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (B 3)

7. プロピレン系重合体 [B] がさらに下記④～⑥の関係を満たす上記 1 又は 6 に記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

④ α と β の差 $(\alpha - \beta)$ が下記 (B 4) 式の関係を満たす

$-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5$. . . (B 4)

⑤ W_p と $(\alpha + \beta)$ が下記 (B 5) 式の関係を満たす

$9.0 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p$. . . (B 5)

⑥ W_0 と $(\alpha + \beta)$ が下記の (B 6) ～ (B 8) の関係を満たす

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 4$ の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (B 6)

$4 \leq (\alpha + \beta) < 1.4$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta - 2) / 2$. . . (B 7)

$1.4 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (B 8)

8. プロピレン系重合体 [B] がさらに下記の関係を満たす上記 1, 6 又は 7 に記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑦ W_0 と $(\alpha + \beta)$ が下記の (B 9) 及び (B 10) の関係を満たす

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 4$ の場合、 $W_0 \leq 0.5$. . . (B 9)

$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta - 3) / 2$. . . (B 10)

9. プロピレン系重合体 [B] がさらに下記の関係を満たす上記 1 及び 6 ～ 8 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑧ $(T_p + 5)^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲において溶出する量 W_H (重量%) と $(\alpha + \beta)$ が下記式 (B 11) の関係を満たす

0. $1 \leq W_H \leq (\alpha + \beta)$. . . (B 11)

10. プロピレン系重合体 [B] がさらに下記の関係を満たす上記 1 及び 6 ～ 9 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑨ 共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E (重量%) と $(\alpha +$

β) が下記式 (B 1 2) 及び (B 1 3) の関係を満たす

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.2$ の場合、 $E \leq 0.2 (\alpha + \beta) + 0.6$

... (B 1 2)

$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ の場合、 $E \leq 3$

... (B 1 3)

1 1. プロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B] のメル
トインデックスMIが $0.1 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である上記 1 ~ 1
0 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

1 2. プロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B] の ^{13}C
-NMRにより測定した立体規則性指標Pが98モル%以上である上記
1 ~ 1 1 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

1 3. プロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B] のゲル
パーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した重量平均
分子量Mwと数平均分子量Mnの比 (M_w / M_n) が2~6である上記
1 ~ 1 2 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

1 4. 引張弾性率TM (MPa) とヒートシール温度HST (°C) が以
下の関係を満たす上記 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多
層積層体。

$$TM \geq 40 \times HST - 4000 \quad (HST \geq 115)$$

かつ、

$$TM \geq 600 \quad (HST < 115)$$

1 5. プロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B]、又は
プロピレン系重合体 [B] からなる最外層の少なくとも一方と、最外層
と少なくともエチレン含有量が異なるプロピレン系重合体 [A] 及び/
又はプロピレン系重合体 [B] から選ばれる少なくとも一層以上の層を
積層してなる上記 1 ~ 1 4 のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積
層体。

16. 上記1～15のいずれかに記載のプロピレン系多層積層体であつて、Tダイキャスト成形法により得られたプロピレン系樹脂多層積層体。

発明を実施するための最良の形態

以下に、第一発明～第四発明について、その実施の形態を説明する。

[第一発明]

1. プロピレン系ランダム共重合体

本第一発明（以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある）のプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレン、エチレン及びブテン-1の共重合体であつて、下記の①～③を満たす。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α （モル%）と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β （モル%）の和（ $\alpha + \beta$ ）が0.1～1.5である。

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p （℃）としたとき、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p （重量%）が20以上である。

③昇温分別クロマトグラフの0℃以下の温度範囲において溶出する量 W_0 （重量%）と（ $\alpha + \beta$ ）が下記の（I-1）～（I-3）の関係を満たす。

0.1 ≤ ($\alpha + \beta$) < 2の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (I-1)

2 ≤ ($\alpha + \beta$) < 1.2の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (I-2)

1.2 ≤ ($\alpha + \beta$) ≤ 1.5の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (I-3)

以下、上記①、②及び③について詳細に説明する。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α （モル%）と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単

位の含有量 β （モル％）の和 $(\alpha + \beta)$ が0.1～15である。好ましくは、4～14である。さらに好ましくは、6～13である。

また、好ましくは $(\alpha - \beta)$ が下記式（I-4）の関係を満たす場合である。

$$-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5 \quad \dots (I-4)$$

より好ましくは0.5 $\leq (\alpha / \beta) \leq 2$ を満たす場合であり、更に好ましいのは $\alpha \geq 6$ 、かつ $1 \leq (\alpha / \beta) \leq 2$ の関係を満たす場合である。

$(\alpha + \beta)$ が0.1モル％未満ではヒートシール性の改良効果が望めなく、また15モル％を超えるとフィルムの剛性が満足できないものになる。また、上記（I-4）式の関係を満たさない場合、すなわち、 $(\alpha - \beta) < -5$ であると気相重合においてリアクター内で1-ブテンが液化し、塊が発生し易くなることがある。また、 $(\alpha - \beta) > 5$ だと1-ブテン単位によるべとつき成分のブリード抑制効果が小さくなり、特にアンチブロッキング性の経時的な低下が起こり易くなることがある。

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p （℃）としたとき、

$(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p （重量％）が20以上である。好ましくは下記（I-5）式の関係を満たす。

$$90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \quad \dots (I-5)$$

より好ましくは、 W_p が30以上であり、かつ下記（I-11）式の関係を満たす。 $100 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \quad \dots (I-11)$

W_p が20重量％未満の場合は、主溶出ピークの裾が高温側及び／又は低温側に大きく伸びている場合であり、低温側の成分はフィルムをべとついたものにするので好ましくなく、高温側の成分はヒートシール性を不十分にし、透明性の成形条件依存性を大きくするので好ましくない。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は主溶出ピークの高温側の成分が、チルロールリリースなどの成形性や剛性に寄与しているた

め全く無いよりもある程度の量は存在していた方が好ましく、 $(T_p + 5)^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲において溶出す量WH（重量%）と $(\alpha + \beta)$ が下記式（I-14）の関係を満たしていることが好ましい。

$$0.1 \leq WH \leq (\alpha + \beta) \quad \dots (I-14)$$

より好ましくは、

$$0.1 \leq WH \leq (\alpha + \beta) - 3 \quad \dots (I-15)$$

さらに好ましくは、

$$0.5 \leq WH \leq (\alpha + \beta) - 5 \quad \dots (I-16)$$

の関係を満たす場合である。

③昇温分別クロマトグラフの 0°C 以下の温度範囲において溶出する量W0（重量%）と $(\alpha + \beta)$ が下記の（I-1）～（I-3）の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ の場合、 } W0 \leq 1 \quad \dots (I-1)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ の場合、 } W0 \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (I-2)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0 \leq 6 \quad \dots (I-3)$$

好ましくは、下記の（I-6）～（I-8）の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、 } W0 \leq 1 \quad \dots (I-6)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) < 14 \text{ の場合、 } W0 \leq (\alpha + \beta - 2) / 2 \quad \dots (I-7)$$

$$14 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0 \leq 6 \quad \dots (I-8)$$

さらに好ましくは、下記の（I-9）及び（I-10）の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、 } W0 \leq 0.5 \quad \dots (I-9)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0 \leq (\alpha + \beta - 3) / 2 \quad \dots (I-10)$$

W0と $(\alpha + \beta)$ が上記（I-1）～（I-3）の関係を満たさない場合、フィルムがべとついたものなり、添加剤、低分子量成分などのブ

リードによるトラブルが起こり易くなり好ましくない。

また、本発明においては、プロピレン系ランダム共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量E（重量%）と $(\alpha + \beta)$ が下記式（I-12）及び（I-13）の関係を満たすことが好ましい。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.2 \text{ の場合、 } E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6 \quad \dots (I-12)$$

$$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ の場合、 } E \leq 3 \quad \dots (I-13)$$

さらに好ましくは、下記式（I-17）及び（I-18）の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.0 \text{ の場合、 } E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.3 \quad \dots (I-17)$$

$$1.0 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ の場合、 } E \leq 2.3 \quad \dots (I-18)$$

より好ましくは、下記式（I-19）及び（I-20）の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.0 \text{ の場合、 } E \leq 0.2(\alpha + \beta) \quad \dots (I-19)$$

$$1.0 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ の場合、 } E \leq 2 \quad \dots (I-20)$$

Eと $(\alpha + \beta)$ が上記の関係を満たすとフィルムがべとついたものにならず好ましい

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、メルトインデックスMI（g／10min）が0.1～200g／10minであることが好ましい。より好ましくは1～40g／10minであり、さらに好ましくは2～20g／10minである。MIがこの範囲から外れると成形性が劣ることがある。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、 ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標（P（モル%））が98モル%以上であることが好ましい。より好ましくは98.5モル%以上である。

立体規則性が 98 モル%未満であるとフィルムの剛性やアンチブロッキング性が不十分なものになる場合がある。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (GPC) により測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 (M_w/M_n) が 2～6 であることが好ましい。この場合、フィルムの透明性及び成形性も優れたものとなり好ましい。さらに好ましくは、2.5～5 である。

なお、前記 α 、 β 、 W_0 、 W_p 、 W_H 、 E 、 M_I 、 P 及び M_w/M_n は実施例に述べる方法により測定した。

2. プロピレン系ランダム共重合体の製造方法

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は (A) マグネシウム化合物とチタン化合物とを電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下、120～150℃の温度にて接触させた後、100～150℃の温度にて不活性溶媒により洗浄したものからなる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物および必要に応じて (C) 第3成分として電子供与性化合物からなる触媒を用いてプロピレンとエチレン及び1-ブテンを共重合することにより製造することができる。

以下に、各触媒成分、調整方法、重合方法等について説明する。

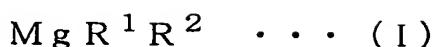
〔I〕各触媒成分

(A) 固体触媒成分

固体触媒成分は、マグネシウム、チタンおよび電子供与体を含むものであり、以下の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物 (d) からなる固体触媒成分から形成されるものである。

(a) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては、特に制限はないが、一般式 (I)



で表されるマグネシウム化合物を好ましく用いることができる。

上記の一般式 (I) において、 R^1 および R^2 は、炭化水素基、 OR^3 基 (R^3 は炭化水素基) またはハロゲン原子を示す。ここで、 R^1 および R^2 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、 OR^3 基としては、 R^3 が炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等を挙げることができる。また、 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよい。

上記の一般式 (I) で示されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム；ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム；エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアル

キルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライド；ブトキシマグネシウムクロリド，シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド，フェノキシマグネシウムクロリド，エトキシマグネシウムブロミド，ブトキシマグネシウムブロミド，エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド，アリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム，臭化マグネシウム，ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げる事ができる。

これらのマグネシウム化合物の中でも、重合活性および立体規則性の面から、マグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが好適に使用できる。

上記のマグネシウム化合物は、金属マグネシウム、またはマグネシウムを含有する化合物から調製することができる。

一例としては、金属マグネシウムにハロゲンおよびアルコール類を接触させる方法が挙げられる。ここで、ハロゲンとしては、ヨウ素、塩素、臭素、フッ素が挙げられる。これらの中ではヨウ素が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール等が挙げられる。また、他の一例として、 $Mg(OR^4)_2$ で表されるマグネシウムアルコキ化合物（式中、 R^4 は、炭素数1～20個の炭化水素基を示す。）にハロゲン化物を接触させる方法が挙げられる。

上記のハロゲン化物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では四塩化ケイ素が好ましい。上記の R^4 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテ

ニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、フェネチル、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。

さらに、マグネシウム化合物は、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の担体に担持されていてもよい。以上のマグネシウム化合物は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、ヨウ素などのハロゲン、珪素、アルミニウム等の他の元素を含有してもよく、アルコール、エーテル、エステル類などの電子供与体含有してもよい。

(b) チタン化合物

チタン化合物としては、特に制限はないが、一般式 (I I)



で表されるチタン化合物を好ましく用いることができる。

上記の一般式 (I I) において、 X^1 はハロゲン原子を示し、その中でも塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 R^5 は炭化水素基であつて、飽和基や不飽和基であつてもよく、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであつてもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を含むものであつてもよい。好ましくは炭素数1～10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基などが好ましく、直鎖または分岐鎖のアルキル基が特に好ましい。

$-\text{OR}^5$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 R^5 の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-

デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。pは0～4の整数を示す。

上記の一般式 (I I) で示されるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン；四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン；メトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリクロリド、プロポキシチタントリクロリド、*n*-ブトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリブロミド等のトリハロゲン化アルコキシチタン；ジメトキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジクロリド、ジイソプロポキシチタンジクロリド、ジ-*n*-プロポキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジブロミド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン；トリメトキシチタンクロリド、トリエトキシチタンクロリド、トリイソプロポキシチタンクロリド、トリ-*n*-プロポキシチタンクロリド、トリ-*n*-ブトキシチタンクロリド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどを挙げることができる。これらの中で、重合活性の面から、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(c) 電子供与性化合物

電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与性化合物や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電

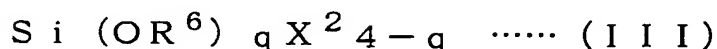
子供与性化合物を挙げることができる。前記の有機酸としては、カルボン酸が挙げられ、具体的にはマロン酸等が挙げられる。これらの中では、多価カルボン酸のエステル類が好ましく、さらに好ましくは、芳香族多価カルボン酸のエステル類である。特に芳香族ジカルボン酸のエステル類が好ましい。また、エステル部の有機基が直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素が好ましい。

具体的には、フタル酸、ナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、インダン-4, 5-ジカルボン酸、インダン-5, 6-ジカルボン酸等のジカルボン酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル等のジアルキルエステルが挙げられる。これらの中では、フタル酸ジエステル類が好ましく、また、エステル部の有機基の炭素数が4個以上の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素が好ましい。

この具体例としては、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル、フタル酸ジエチルなどを好ましく挙げることができる。また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(d) ケイ素化合物

固体触媒成分の調製に、前記 (a)、(b) および (c) 成分に加えて、場合により (d) 成分として、下記の一般式 (I I I)、



(R^6 は炭化水素基、 X^2 はハロゲン原子、 q は 0～3 の整数を示す。) で表されるケイ素化合物を用いることができる。ケイ素化合物を用いることにより、触媒活性および立体規則性の向上ならびに生成ポリマー中の微粉量の低減が図れることがある。

上記の一般式 (I I I) において、 X^2 はハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 R^6 は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよく、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を含むものであってもよい。好ましくは炭素数 1～10 個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基などが好ましい。 $-\text{OR}^6$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 R^6 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。 q は 0～3 の整数を示す。

上記の一般式 (I I I) で示されるケイ素化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ジエトキシジ

クロロシラン、トリエトキシクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、トリプロポキシクロロシランなどを挙げるができる。これらの中で特に四塩化ケイ素が好ましい。これらのケイ素化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明の結晶性ポリプロピレンの製造に用いられる (B) 有機アルミニウム化合物としては、特に制限はないが、アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基を有するもの、アルミノキサンおよびそれらの混合物を好ましく用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン等の鎖状アルミノキサン等を挙げるができる。これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1～5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(C) 第3成分（電子供与性化合物）

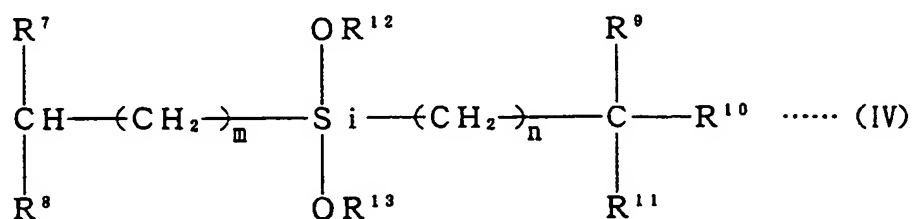
本発明のプロピレンランダム共重合体を製造するには、(C) 電子供与性化合物が用いられる。この (C) 電子供与性化合物としては、Si

—O—C結合を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。このうち、重合活性および立体規則性の面から、Si—O—C結合を有する有機ケイ素化合物、エーテル類およびエステル類を用いることが好ましく、特にSi—O—C結合を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

このSi—O—C結合を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、エチルイソプロピルジメトキシシラン、プロピルイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジ—*t*—ブチルジメトキシシラン、*t*—ブチルメチルジメトキシシラン、*t*—ブチルエチルジメトキシシラン、*t*—ブチルプロピルジメトキシシラン、*t*—ブチルイソプロピルジメトキシシラン、*t*—ブチルブチルジメトキシシラン、*t*—ブチルイソブチルジメトキシシラン、*t*—ブチル（*s*—ブチル）ジメトキシシラン、*t*—ブチルアミルジメトキシシラン、*t*—ブチルヘキシルジメトキシシラン、*t*—ブチルヘプチルジメトキシシラン、*t*—ブチルオクチルジメトキシシラン、*t*—ブチルノニルジメトキシシラン、*t*—ブチルデシルジメトキシシラン、*t*—ブチル（3，3，3—トリフルオロメチルプロピル）ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルプロピルジメトキシシラン、シクロペンチル—*t*—ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル—*t*—ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ビス（2—メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（2，3—ジメチル

シクロペンチル) ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*s*-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、イソプロピル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*isobutyl*)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、テキシルイソプロポキシジメトキシシラン、テキシル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルメチルジメトキシシラン、テキシルエチルジメトキシシラン、テキシルイソプロピルジメトキシシラン、テキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テキシルミリスチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。

また、下記の一般式 (I V) 、



(式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は水素原子または炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよく、隣接する基と互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{10} 及び R^{11} は炭化水素基を示し、それらは互いに同一で

も異なってもよく、隣接する基と互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{12} 及び R^{13} は炭素数が1～20のアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。 m は2以上の整数であり、 n は2以上の整数である。)で表される有機ケイ素化合物を用いることができる。

上記の一般式(I V)における $R^7 \sim R^9$ としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、テキシル基等の分岐状炭化水素基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の飽和環状炭化水素基、フェニル基、ペンタメチルフェニル基等の不飽和環状炭化水素基が挙げられる。これらのうち、好ましくは水素、炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましくは水素、メチル基、エチル基である。

上記の一般式(I V)における R^{10} および R^{11} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、テキシル基等の分岐状炭化水素基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の飽和環状炭化水素基、フェニル基、ペンタメチルフェニル基等の不飽和環状炭化水素基が挙げられる。また、これらは同じでも良く、異なっても良い。これらのうち、好ましくは炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。

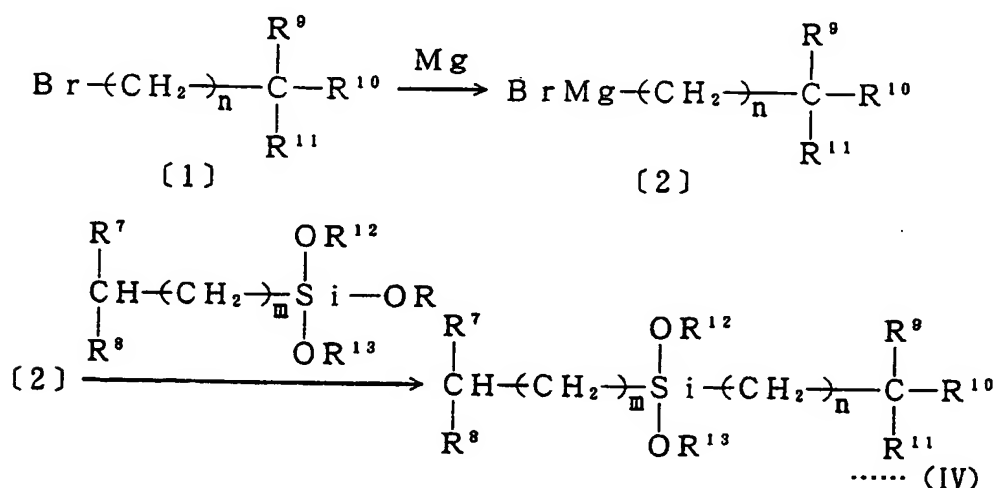
上記の一般式(I V)における R^{12} および R^{13} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基が挙げられる。また、これらは同じでも良く、異なっても良い。これらのうち、好ましくは炭素数1～6の直鎖状炭化水素基であり、特に好ましく

はメチル基である。

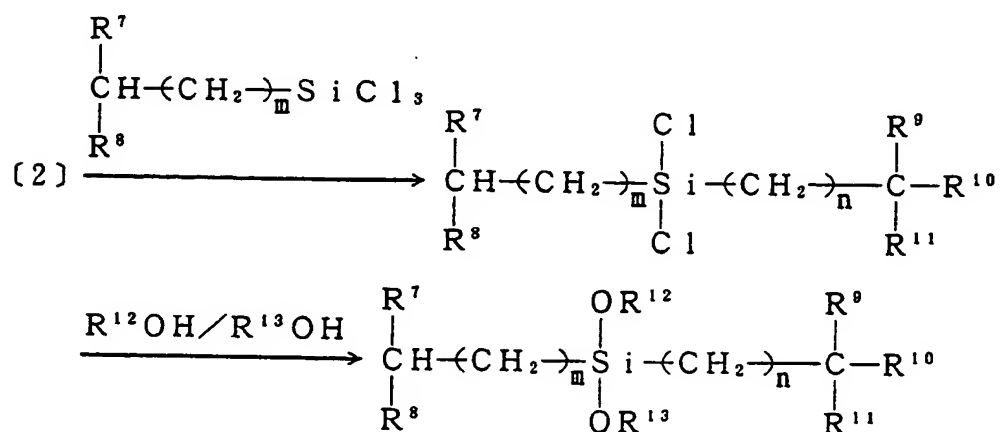
上記の一般式 (I V) で示される有機ケイ素化合物の好ましい化合物としては具体的に、ネオペンチル n -プロピルジメトキシシラン、ネオペンチル n -ブチルジメトキシシラン、ネオペンチル n -ペンチルジメトキシシラン、ネオペンチル n -ヘキシルジメトキシシラン、ネオペンチル n -ヘプチルジメトキシシラン、イソブチル n -プロピルジメトキシシラン、イソブチル n -ブチルジメトキシシラン、イソブチル n -ペンチルジメトキシシラン、イソブチル n -ヘキシルジメトキシシラン、イソブチル n -ヘプチルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルプロピル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルブチル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルペンチル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルヘキシル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロヘキシルヘプチル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロペンチルプロピル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロペンチルブチル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロペンチルペンチル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロペンチルヘキシル n -プロピルジメトキシシラン、2-シクロペンチルヘプチル n -プロピルジメトキシシラン、イソペンチル n -プロピルジメトキシシラン、イソペンチル n -ブチルジメトキシシラン、イソペンチル n -ペンチルジメトキシシラン、イソペンチル n -ヘキシルジメトキシシラン、イソペンチル n -ヘプチルジメトキシシラン、イソペンチルイソブチルジメトキシシラン、イソペンチルネオペンチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジイソヘプチルジメトキシシラン、ジイソヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。特に好ましい化合物の具体例としては、ネオペンチル n -プロピルジメトキシシラン、ネオペンチル n -ペンチルジメトキシシラン、イソペンチルネオペンチルジメトキシシ

ラン、ジイソペンチルジメトキシシラン、ジイソヘプチルジメトキシシラン、ジイソヘキシルジメトキシシランが挙げられ、さらに好ましい化合物の具体例としては、ネオペンチル n -ペンチルジメトキシシラン、ジイソペンチルジメトキシシランが挙げられる。

上記の一般式 (IV) で示される有機ケイ素化合物は、任意の方法によって合成することができる。代表的な合成経路は、下記のとおりである。



または



この合成経路において、原料化合物〔1〕は市販されているか、または公知のアルキル化、ハロゲン化等により得ることができる。化合物〔1〕に対して、公知のグリニャール反応により、一般式（I V）で表される有機ケイ素化合物を得ることができる。

これらの有機ケイ素化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

窒素含有化合物の具体例としては、2，6－ジイソプロピルピペリジン，2，6－ジイソプロピル－4－メチルピペリジン，N－メチル2，2，6，6－テトラメチルピペリジンなどの2，6－置換ピペリジン類；2，5－ジイソプロピルアゾリジン，N－メチル2，2，5，5－テトラメチルアゾリジンなどの2，5－置換アゾリジン類；N，N，N'，N'－テトラメチルメチレンジアミン，N，N，N'，N'－テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類；1，3－ジベンジルイミダゾリジン，1，3－ジベンジル－2－フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類等が挙げられる。

リン含有化合物の具体例としては、トリエチルホスファイト、トリn－プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn－ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn－ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類等である。

酸素含有化合物の具体例としては、2，2，6，6－テトラメチルテトラヒドロフラン，2，2，6，6－テトラエチルテトラヒドロフランなどの2，6－置換テトラヒドロフラン類；1，1－ジメトキシ－2，3，4，5－テトラクロロシクロペンタジエン，9，9－ジメトキシフルオレン，ジフェニルジメトキシメタンなどのジメトキシメタン誘導体等が挙げられる。

〔 I I 〕 固体触媒成分の調製

前記 (A) の固体触媒成分の調製方法としては、上記の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供与体、および必要に応じて (d) ケイ素化合物を、温度を除き通常の方法で接触させればよく、接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカン、エチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。

ここで、チタン化合物は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム 1 モルに対して、通常、0.5～100 モル、好ましくは、1～50 モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、上記の電子供与体は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム 1 モルに対して、通常、0.01～10 モル、好ましくは、0.05～1.0 モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性や立体規則性が不十分となることがある。さらに、ケイ素化合物を用いるときは、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム 1 モルに対して、通常、0.001～100 モル、好ましくは、0.005～5.0 モル使用する。このモル比が前記範囲を逸脱すると触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されず、かつ生成ポリマー中の微粉量が多くなることがある。

上記の (a) ～ (d) 成分の接触は、全成分を加えた後、120～150℃、好ましくは125～140℃の温度範囲にて行う。この接触温度が前記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない。また、接触は、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。このときの圧力は、溶媒を使用する場合はその種類、

接触温度などにより、その範囲は変化するが、通常、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $0 \sim 10 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲にて行う。また、接触操作中は、接触の均一性および接触効率の面から攪拌を行うことが好ましい。

さらに、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させることが好ましい。

接触操作において溶媒を使用するときは、チタン化合物1モルに対して、通常、5000ミリリットル以下、好ましくは、10～1000ミリリットルの溶媒を使用する。この比が前記範囲を逸脱すると接触の均一性や接触効率が悪化することがある。

以上の接触で得られた固体触媒成分は、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の温度にて不活性溶媒で洗浄する。この洗浄温度が上記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、テトラクロロエタン、クロロフルオロ炭素類などのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素が好ましく使用される。

洗浄方法としては、特に制限はないが、デカンテーション、濾過などの方式が好ましい。不活性溶媒の使用量、洗浄時間、洗浄回数についても特に制限はないが、マグネシウム化合物1モルに対して、通常、100～100000ミリリットル、好ましくは、1000～50000ミリリットルの溶媒を使用し、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。この比が前記範囲を逸脱すると洗浄が不完全になることがある。

このときの圧力は、溶媒の種類、洗浄温度などにより、その範囲は変化するが、通常、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 、好ましくは、 $0 \sim 10 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ の範囲にて行う。また、洗浄操作中は、洗浄の均一性および洗浄効率の面から攪拌を行うことが好ましい。

なお、得られた固体触媒成分は、乾燥状態または炭化水素などの不活性溶媒中で保存することもできる。

〔III〕 重合方法

本発明のプロピレン系ランダム共重合体を製造する際の触媒成分の使用量については、特に制限はないが、前記（A）成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常 $0.00005 \sim 1$ ミリモルの範囲になるような量が用いられ、（B）成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム／チタン原子比が通常 $1 \sim 1000$ 、好ましくは $10 \sim 500$ の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、（C）第3成分として有機ケイ素化合物等の電子供与性化合物を用いるときは、（C）電子供与性化合物／（B）有機アルミニウム化合物モル比が、通常 $0.001 \sim 5.0$ 、好ましくは $0.01 \sim 2.0$ 、より好ましくは $0.05 \sim 1.0$ の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性および立体規則性が得られないことがある。ただし、予備重合を行う場合は、さらに低減することができる。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体の重合においては、重合活性、立体規則性および重合体パウダー形態の面から、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記（A）固体触媒成分、（B）有機アルミニウム化合物および必要に応じて（C）電子供与性化合物を、それぞれ所定の割合で混合してなる触

媒の存在下に、オレフィンを通常 $1 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において、常圧ないし $50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、プロピレンとモノマーであるエチレン及び1-ブテンを本重合させる。

予備重合に用いられるオレフィンとしては、一般式 (V)



で表される α -オレフィンが好ましい。

上記の一般式 (V) において、 R^{14} は水素原子または炭化水素基であって、炭化水素基は飽和基や不飽和基であってもよい。具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレレン、ピペリレン等を挙げることができる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。前記オレフィンの中で、特にエチレン、プロピレンが好適である。

この本重合における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、回分式重合や連続重合のどちらにも適用可能であり、異なる条件での2段階重合や多段重合にも適用可能である。

さらに、反応条件については、その重合圧は、特に制限はなく、重合活性の面から、通常、大気圧 $\sim 80 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、重合温度は、通常、 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のプロピレンとエチレン及び1-ブテンの重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、5分 \sim 20時間、

好ましくは、10分～10時間程度である。プロピレンとエチレン及び1-ブテンの混合比は、重合温度、圧力などにより左右され一概に定めることができないが、通常、エチレンが0.1～20モル%、1-ブテンが0.1～20モル%、好ましくはエチレンが1～15モル%、1-ブテンが1～15モル%程度である。分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

異なる重合条件で、2段階以上にわたって重合することもできる。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体を製造する重合においては、前記触媒成分については、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにプロピレンとエチレン及び1-ブテンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、プロピレンとエチレン及び1-ブテンを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

3. フィルム

本発明のフィルムは、前記のプロピレン系ランダム共重合体を用いて製膜したフィルムである。フィルムを製造する方法には特に制限はなく、

通常のＴダイキャスト製膜法等が用いられる。すなわち、前記のプロピレン系ランダム共重合体のパウダーに必要な応じて各種の添加剤を処方し、混練機にて押出し造粒し、ペレット化し、Ｔダイキャスト製膜することができる。通常、本発明のプロピレン系ランダム共重合体を用いて、Ｔダイキャスト製膜法により、引取速度が 50 m/min またはこれ以上の高速製膜条件においても、厚みが $10\sim500\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを得ることができる。また、前述の好ましい特性を有することから、共押出製膜法による積層フィルムの製造に際して、その少なくとも一層成分として好適に使用できる。製膜法は、大型製膜機により高速製膜が実施されるＴダイキャスト製膜法が好ましいが、特にこれに限らず、熔融押出成形法によりフィルムを製造できる方法であれば、どのような製膜法でもよい。

所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、１種用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

リン系酸化防止剤の具体例としては、

トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－４，４－ビフェニレン－ジ－ホスホナイト、アデカスタブ１１７８（旭電化（製））、スミライザーＴＮＰ（住

友化学（製））、JP-135（城北化学（製））、アデカスタブ2112（旭電化（製））、JPP-2000（城北化学（製））、Weston 618（GE（製））、アデカスタブPEP-24G（旭電化（製））、アデカスタブPEP-36（旭電化（製））、アデカスタブHP-10（旭電化（製））、Sandstab P-E PQ（サンド（製））、フォスファイト168（チバスペシャルティケミカルズ社（製））等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオネート]、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、スミライザーBHT（住友化学（製））、ヨシノックスBHT（吉富製薬（製））、アンテージBHT（川口化学（製））、イルガノックス1076（チバスペシャルティケミカルズ社（製））、イルガノックス1010（チバスペシャルティケミカルズ社（製））、アデカスタブAO-60（旭電化（製））、スミライザーBP-101（住友化学（製））、トミノックスTT（吉富製薬（製））、TTHP（東レ（製））、イルガノックス3114（チバスペシャルティケミカルズ社（製））、アデカスタブAO-20（旭電化（製））、

アデカスタブAO-40（旭電化（製））、スミライザーBBM-S（住友化学（製））、ヨシノックスBB（吉富製薬（製））、アンテージW-300（川口化学（製））、イルガノックス245（チバスペシアルティケミカルズ社（製））、アデカスタブAO-70（旭電化（製））、トミノックス917（吉富製薬（製））、アデカスタブAO-80（旭電化（製））、スミライザーGA-80（住友化学（製））等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、

ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、スミライザーTPL（住友化学（製））、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（製））、アンチオックスL（日本油脂（製））、スミライザーTPM（住友化学（製））、ヨシノックスDMTP（吉富製薬（製））、アンチオックスM（日本油脂（製））、スミライザーTPS（住友化学（製））、ヨシノックスDSTP（吉富製薬（製））、アンチオックスS（日本油脂（製））、アデカスタブAO-412S（旭電化（製））、SEENOX 412S（シプロ化成（製））、スミライザーTDP（住友化学（製））等が挙げられる。

これらのなかで好ましいフェノール系酸化防止剤としては、

チバスペシアルティケミカルズ社（製）イルガノックス1010：物質名：ペンタエリスリチル-テトラキス[3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]

チバスペシアルティケミカルズ社（製）イルガノックス1076：物質名：オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート

チバススペシャルティケミカルズ社（製）イルガノックス 1330：物質名：1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン

チバススペシャルティケミカルズ社（製）イルガノックス 3114：物質名：トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート等が挙げられる。

また、好ましいリン系酸化防止剤としては、

チバススペシャルティケミカルズ社（製）イルガフォス 168：物質名：トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスファイト

チバススペシャルティケミカルズ社（製）P-E P Q：物質名：テトラキス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）4, 4'-ビフェニレンジ-フォスファイト等が挙げられる。

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、前記プロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に対し 0.001～1 重量部程度添加すればよい。これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

中和剤としては、

ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト類（例えば、協和化学工業（製）の DHT-4A：組成式： $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ ）、リチウムアルミニウム複合水化物（例えば、水澤化学工業（製）のミズカラック：組成式： $[Li_2Al_4(OH)_{12}]CO_3 \cdot mH_2O$ 、ただし $m \approx 3$ ）等が特に好ましい。

アンチブロッキング剤としては、

富士シリシア（製）の合成シリカ系アンチブロッキング剤「サイリシア」：や水澤化学工業（製）の合成シリカ系アンチブロッキング剤「ミズカシル」等が特に好ましい。

スリップ剤としては、
エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

本発明において各種の添加剤は、前記プロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に対し 0.001～1 重量部程度添加すればよい。添加剤処方例の具体例としては、下記の例を挙げることができる。

添加剤処方例 (A)

①酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガノックス 1010：

1000 ppm

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガフォス 168：

1000 ppm

②中和剤

ステアリン酸カルシウム：1000 ppm

③アンチブロッキング剤

富士シリシア社のシリカ系アンチブロッキング剤：2300 ppm

④スリップ剤

エルカ酸アミド：500 ppm

[第二発明]

以下に、本第二発明（以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある）について詳細に説明する。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、(i) プロピレン、エチレン及び 1-ブテンのランダム共重合体に、(ii) 核剤を配合し

てなるプロピレン系ランダム共重合体組成物であって、示差走査型熱量計（DSC）で測定した、結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_c （℃）と融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m （℃）とが、下記式（II-1）

$$T_c \geq 0.75 \times T_m - 5 \quad \dots (II-1)$$

を満たし、かつ昇温分別クロマトグラフの0℃以下の範囲において溶出する量 W_0 （重量%）が6重量%以下であることが必須である。

まず、本発明の（i）成分であるプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンと、エチレン及び1-ブテンの共重合体であり、一種でもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。プロピレン単独重合体では低温ヒートシール性が不満足なものになるからである。なお、（i）成分のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法については後述する。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、この（i）成分に、（ii）成分の核剤を配合したものであるが、核剤についても後述する。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、上記式（II-1）を満足する必要がある。式（II-1）を満足しないと、成形性やフィルム物性の改良効果が小さいものになる。下記式（II-6）を満たすとより好ましく、下記式（II-7）を満たすと更に好ましい。

$$T_c \geq 0.75 \times T_m \quad \dots (II-6)$$

$$T_c \geq 0.75 \times T_m + 5 \quad \dots (II-7)$$

さらに、本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、昇温分別クロマトグラフの0℃以下の範囲において溶出する量 W_0 （重量%）が6重量%以下である必要がある。 W_0 が6重量%を超えると、フィルム、繊維、シート、成形体等がべとついたものとなる。また、添加剤、低分子量成分のブリードによる外観トラブルが起こり好ましくない。より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは4重量%以下である。

次に、本願第二発明は、(i) プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③の条件を満たすプロピレン系ランダム共重合体に、(ii) 核剤を配合してなるプロピレン系ランダム共重合体組成物である。この第二発明は、前記の第一発明をより具体化したものとしての意義を有する。

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) が0.1～1.5モル%であり、
 ②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_{pt} (°C) としたとき、($T_{pt} - 5$) °C～($T_{pt} + 5$) °Cの温度範囲において溶出する量 W_{pt} (重量%) が20重量%以上であり、
 ③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の式 (II-2) ～ (II-4) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ のとき、 } W_{0t} \leq 1 \quad \dots (II-2)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ のとき、 } W_{0t} \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (II-3)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ のとき、 } W_{0t} \leq 6 \quad \dots (II-4)$$

以下、上記①、②及び③について詳細に説明する。

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) が0.1～1.5モル%である。好ましくは、4～14モル%である。さらに好ましくは、6～13モル%である。

また、好ましくは ($\alpha - \beta$) が下記式 (II-8) の関係を満たす場合である。

$$-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5 \quad \dots (II-8)$$

より好ましくは $0.5 \leq (\alpha / \beta) \leq 2$ を満たす場合であり、更に好ましいのは $\alpha \geq 6$ 、かつ $1 \leq (\alpha / \beta) \leq 2$ の関係を満たす場合である。

$(\alpha + \beta)$ が 0.1 モル%未満ではヒートシール性の改良効果が望めなく、また 1.5 モル%を超えるとフィルムの剛性が満足できないものになる。また、上記 (II-8) 式 of 関係を満たさない場合、すなわち、 $(\alpha - \beta) < -5$ であると気相重合においてリアクター内で 1-ブテンが液化し、塊が発生し易くなることがある。また、 $(\alpha - \beta) > 5$ だと 1-ブテン単位によるべとつき成分のブリード抑制効果が小さくなり、特にアンチブロッキング性の経時的な低下が起こり易くなることがある。

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_{pt} (°C) としたとき、 $(T_{pt} - 5)$ °C ~ $(T_{pt} + 5)$ °C の温度範囲において溶出する量 W_{pt} (重量%) が 20 重量%以上である。好ましくは下記式 (II-9) の関係を満たす。

$$90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_{pt} \quad \dots (II-9)$$

より好ましくは、 W_{pt} が 30 重量%以上であり、かつ下記式 (II-10) の関係を満たす。

$$100 - 7(\alpha + \beta) \leq W_{pt} \quad \dots (II-10)$$

W_p が 20 重量%未満の場合は、主溶出ピークの裾が高温側及び／又は低温側に大きく伸びている場合であり、低温側の成分はフィルムをべとついたものにするので好ましくなく、高温側の成分はヒートシール性を不十分にし、透明性の成形条件依存性を大きくするので好ましくない。

また、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は主溶出ピークの高温側の成分が、チルロールリリースなどの成形性や剛性に寄与しているため全く無いよりもある程度の量は存在していた方が好ましく、 $(T_{pt} + 5)$ °C 以上の温度範囲において溶出量 W_{ht} (重量%) と $(\alpha + \beta)$

が下記式 (II-11) の関係を満たしていることが好ましい。

$$0.1 \leq W_{Ht} \leq (\alpha + \beta) \quad \dots (II-11)$$

より好ましくは、

$$0.1 \leq W_{Ht} \leq (\alpha + \beta) - 3 \quad \dots (II-12)$$

さらに好ましくは、

$$0.5 \leq W_{Ht} \leq (\alpha + \beta) - 5 \quad \dots (II-13)$$

の関係を満たす場合である。

③昇温分別クロマトグラフの0℃以下の温度範囲において溶出する量W0t (重量%) と (α + β) が下記の式 (II-2) ~ (II-4) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ のとき、} W0t \leq 1 \quad \dots (II-2)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ のとき、} W0t \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (II-3)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、} W0t \leq 6 \quad \dots (II-4)$$

好ましくは、下記の (II-14) ~ (II-16) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ のとき、} W0t \leq 1 \quad \dots (II-14)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) < 14 \text{ のとき、} W0t \leq (\alpha + \beta - 2) / 2 \quad \dots (II-15)$$

$$14 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ のとき、} W0t \leq 6 \quad \dots (II-16)$$

さらに好ましくは、下記の (II-17) 及び (II-18) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ のとき、} W0t \leq 0.5 \quad \dots (II-17)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ のとき、} W0t \leq (\alpha + \beta - 3) / 2 \quad \dots (II-18)$$

W0 と (α + β) が上記 (II-2) ~ (II-4) の関係を満たさない場合、フィルムがべとついたり、添加剤、低分子量成分などのブリードによるトラブルが起こり易くなり好ましくない。

また、本発明においては、プロピレン系ランダム共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 (E_t (重量%)) と ($\alpha + \beta$) が下記式 (II-19) 及び (II-20) の関係を満たすことが好ましい。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.2 \text{ のとき、 } E_t \leq 0.2 (\alpha + \beta) + 0.6 \quad \dots (II-19)$$

$$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ のとき、 } E_t \leq 3 \quad \dots (II-20)$$

さらに好ましくは、下記式 (II-21) 及び (II-21) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.0 \text{ のとき、 } E_t \leq 0.2 (\alpha + \beta) + 0.3 \quad \dots (II-21)$$

$$1.0 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ のとき、 } E_t \leq 2.3 \quad \dots (II-22)$$

より好ましくは、下記式 (II-23) 及び (II-24) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.0 \text{ のとき、 } E_t \leq 0.2 (\alpha + \beta) \quad \dots (II-23)$$

$$1.0 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ のとき、 } E_t \leq 2 \quad \dots (II-24)$$

E_t と ($\alpha + \beta$) が上記の関係を満たすとフィルムがべとついたものにならず好ましい。

なお、(i) 成分のプロピレン系ランダム共重合体の製造方法については後述する。本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物は、この(i)成分に、(ii)成分の核剤を配合したものであるが、核剤についても後述する。

また、本発明の(i)成分のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査型熱量計(DSC)により測定した共重合体の融点 T_{mr} (°C) と γ が下記式 (II-25) の関係を満たしていることが好ましく、

$$T_{mr} \leq 160 - 5\gamma \quad \dots (II-25)$$

より好ましくは、

$$T_{mr} \leq 160 - 6\gamma \quad \dots (II-26)$$

を満たしている場合である。

この関係を満たしていない場合は、ヒートシール性が不十分になり易く、またアンチブロッキング性の低いものになる場合がある。

⑤昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_{pr} (°C) としたとき、 $(T_{pr} - 5)$ °C ~ $(T_{pr} + 5)$ °C の温度範囲において溶出する量 W_{pr} (重量%) が20重量%以上である。

好ましくは、

$$20 \leq W_{pr}, \text{ かつ } (80 - 15\gamma) \leq W_{pr} \quad \dots (II-27)$$

であり、より好ましくは、

$$30 \leq W_{pr}, \text{ かつ } (90 - 12\gamma) \leq W_{pr} \quad \dots (II-28)$$

である。

W_{pr} が20重量%未満の場合は、主溶出ピークの裾が高温側及び／又は低温側に大きく伸びている場合であり、低温側の成分は製膜したフィルムをべとついたものにするので好ましくなく、高温側の成分はヒートシール性を不十分にし、透明性の成形条件依存性を大きくするので好ましくない。

また、本発明の (i) 成分のプロピレン系ランダム共重合体は、主溶出ピークの高温側の成分が、チルロールリリースなどの成形性や剛性に寄与しているため全く無いよりもある程度の量が存在していた方が好ましく、本発明のプロピレン系ランダム共重合体は $(T_{pr} + 5)$ °C 以上の温度範囲において溶出する量 (W_{hr} (重量%)) と γ が下記式 (II-29) の関係を満たしていることが好ましい。

$$0.1 \leq W_{hr} \leq 3\gamma \quad \dots (II-29)$$

さらに好ましくは、

$$W_{hr} \leq (3\gamma - 3), \text{ かつ } (3\gamma - 15) \leq W_{hr} \quad \dots (II-30)$$

を満たしている場合である。

⑥昇温分別クロマトグラフの0℃以下の温度範囲において溶出する量 W_{Or} (重量%)と γ が下記式 (II-5) の関係を満たす。

$$W_{Or} \leq (3 + 2\gamma) / 4 \quad \dots (II-5)$$

好ましくは、

$$W_{Or} \leq (2 + 2\gamma) / 4 \quad \dots (II-31)$$

を満たす。

W_{Or} が (II-5) の関係を満たさない場合、製膜したフィルムがべとついたものなり、添加剤、低分子量成分などのブリードによるトラブルが起こり易くなり好ましくない。

また、本発明の (i) 成分のプロピレン系ランダム共重合体は、共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E_r (重量%) が2.5重量%以下であり、かつ E_r と γ が下記式 (II-32) の関係を満たしていることが好ましい。

$$E_r \leq (2\gamma + 15) / 10 \quad \dots (II-32)$$

さらに好ましくは、

$$E_r \leq (\gamma + 5) / 5 \quad \dots (II-33)$$

を満たしている場合である。

この場合、製膜したフィルムがべとついたものにならずに好ましい。

さらに、本発明にかかるプロピレン系ランダム共重合体は、メルトインデックス MI ($g/10min$) が0.1~200 $g/10min$ であることが好ましい。より好ましくは1~40 $g/10min$ であり、さらに好ましくは2~20 $g/10min$ である。 MI がこの範囲から外れると成形性が劣ることがある。

また、本発明にかかるプロピレン系ランダム共重合体は、 $^{13}C-NMR$ により測定した共重合体中の立体規則性指標 P (モル%) が98モル%以上であることが好ましい。より好ましくは98.5モル%以上で

ある。立体規則性が98モル%未満であるとフィルムの剛性やアンチブロッキング性が不十分なものになる場合がある。

また、本発明にかかるプロピレン系ランダム共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法（GPC）により測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比（ M_w/M_n ）が2～6であることが好ましい。この場合、フィルムの透明性及び成形性も優れたものとなり好ましい。さらに好ましくは、2.5～5である。

次に、本発明にかかるプロピレン系ランダム共重合体の製造法について説明する。

本発明の（i）成分のプロピレン系ランダム共重合体は（A）マグネシウム化合物とチタン化合物とを電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下、120℃以上150℃以下の温度にて接触させた後、100℃以上150℃以下の温度にて不活性溶媒により洗浄したものからなる固体触媒成分、（B）有機アルミニウム化合物および必要に応じて（C）第3成分として電子供与性化合物からなる触媒を用いてプロピレンとエチレンを共重合することにより製造することができる。

以下に、各触媒成分、調製方法、重合方法等について説明する。

各触媒成分

（A）固体触媒成分

固体触媒成分は、マグネシウム、チタンおよび電子供与体を含むものであり、以下の（a）マグネシウム化合物、（b）チタン化合物、（c）電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物（d）からなる固体触媒成分から形成されるものである。

（a）マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(b) チタン化合物

チタン化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(c) 電子供与性化合物

電子供与性化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(d) ケイ素化合物

ケイ素化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明の結晶性ポリプロピレンの製造に用いられる (B) 有機アルミニウム化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(C) 第3成分 (電子供与性化合物)

本発明のプロピレンランダム共重合体を製造するには、(C) 電子供与性化合物が用いられるが、この (C) 電子供与性化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

固体触媒成分の調製

前記 (A) の固体触媒成分の調製方法としては、上記の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供与体、および必要に応じて (d) ケイ素化合物を、温度を除き通常の方法で接触させればよく、接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。具体的な手法については、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

重合方法

本発明を構成する (i) 成分のプロピレン系ランダム共重合体を製造する際の触媒成分の使用量については、特に制限はないが、前記 (A) 成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積 1 リットル当たり、通常 0.00005～1 ミリモルの範囲になるような量が用いられ、(B) 成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム／チタン原子比が通常 1～1000、好ましくは 10～500 の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、(C) 第 3 成分として有機ケイ素化合物等の電子供与性化合物を用いるときは、(C) 電子供与性化合物／(B) 有機アルミニウム化合物モル比が、通常 0.001～5.0、好ましくは 0.01～2.0、より好ましくは 0.05～1.0 の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性および立体規則性が得られないことがある。ただし、予備重合を行う場合は、さらに低減することができる。

本発明を構成する (i) 成分のプロピレン系ランダム共重合体の重合においては、重合活性、立体規則性および重合体パウダー形態の面から、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記 (A) 固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物および必要に応じて (C) 電子供与性化合物を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常 1～100℃ の範囲の温度において、常圧ないし 50 kg/cm² G 程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、プロピレンとモノマーであるエチレン及びブテンを本重合させる。

予備重合に用いられるオレフィンとしては、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

この本重合における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、

スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、回分式重合や連続重合のどちらにも適用可能であり、異なる条件での２段階重合や多段重合にも適用可能である。

さらに、反応条件については、その重合圧は、特に制限はなく、重合活性の面から、通常、大気圧～ $80\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、好ましくは $2\sim50\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、重合温度は、通常、 $0\sim200^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20\sim90^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $40\sim90^\circ\text{C}$ の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のプロピレン／エチレン／１－ブテンの重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、５分～２０時間、好ましくは、１０分～１０時間程度である。原料の混合比は、重合温度、圧力などにより左右され一概に定めることができないが、通常、エチレン $0.1\sim20$ モル％、１－ブテン $0.1\sim20$ モル％（残りプロピレン）である。分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

異なる重合条件で、２段階以上にわたって重合することもできる。

また、本発明を構成する（ｉ）成分のプロピレン系ランダム共重合体を製造する重合においては、前記触媒成分については、（Ａ）成分と（Ｂ）成分と（Ｃ）成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにプロピレン等のモノマーを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、 $0.2\sim3$ 時間程度熟成させたのち、モノマー類を導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

本発明を構成する（ｉ）成分のプロピレン系ランダム共重合体においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相

重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

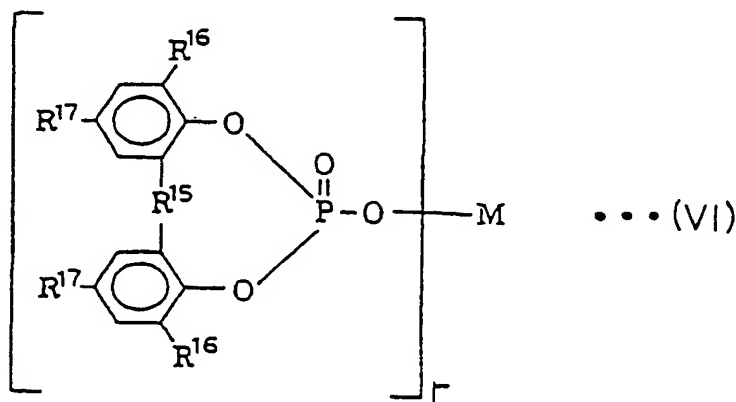
次に、(i) 成分の結晶性ポリプロピレンに配合される (i i) 成分の核剤について説明する。

(i i) 核剤

(i i) 成分の核剤については、特に限定されないが、有機リン酸系核剤、ソルビトール系核剤、芳香族カルボン酸系核剤、高融点ポリマー系核剤、無機系核剤、ロジン酸系核剤、アミド系核剤から好適に選択することができる。その核剤について順に説明する。

有機リン酸系核剤

有機リン酸系核剤としては、例えば、下記一般式 (VI)



(式中、 R^{15} は酸素、イオウまたは炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^{16} 、 R^{17} は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、 R^{16} 、 R^{17} は同種であっても異種であってもよく、 R^{16} 同士、 R^{17} 同士または R^{16} と R^{17} が結合して環状となってもよく、Mは1～3価の金属原子であり、rは1～3の整数である。)

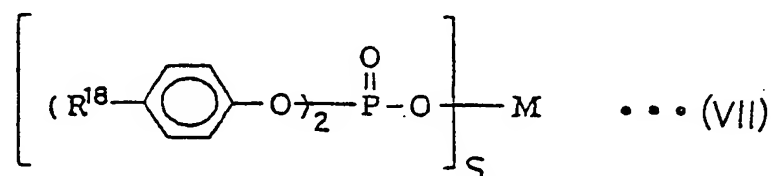
で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式(VI)で表される化合物の具体的なものとしては、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、リチウム-2, 2'-エチリデン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、リチウム-2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、カルシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート]、カルシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート]、カルシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート]、マグネシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート]、マグネシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4-*t*-オクチルフェニル)ホスフェート]、ナトリウム-2, 2'-ブチリデン-ビス(4, 6-ジ-メチルフェニル)ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-ブチリデン-

ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4, 6-ジ-メチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-*t*-オクチルメチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、カルシウム-ビス- (2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート)、マグネシウム-ビス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート]、バリウム-ビス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート]、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム (4, 4'-ジメチル-5, 6'-ジ-*t*-ブチル-2, 2'-ビフェニル) ホスフェート、カルシウム-ビス [(4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチル-2, 2'-ビフェニル) ホスフェート]、ナトリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-メチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-エチルフェニル) ホスフェート、カリウム-2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、カルシウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート]、マグネシウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート]、バリウム-ビス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート]、アルミニウム-トリス [2, 2'-メチレン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート]、アルミニウム-トリス [2, 2'-エチリデン-ビス (4, 6-ジ-*t*-ブチ

ルフェニル) ホスフェート]、ビス(2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-ヒドロキシ-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキソホスホシン-6-オキサイド) 水酸化アンモニウム塩およびこれらの二種以上の混合物等を挙げることができる。特にナトリウム-2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、ビス(2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-ヒドロキシ-12*H*-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキソホスホシン-6-オキサイド) 水酸化アンモニウム塩が好ましい。

また有機リン酸系核剤としては、下記一般式 (VII)



(式中、 R^{18} は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは1～3価の金属原子であり、 s は1～3の整数である。)

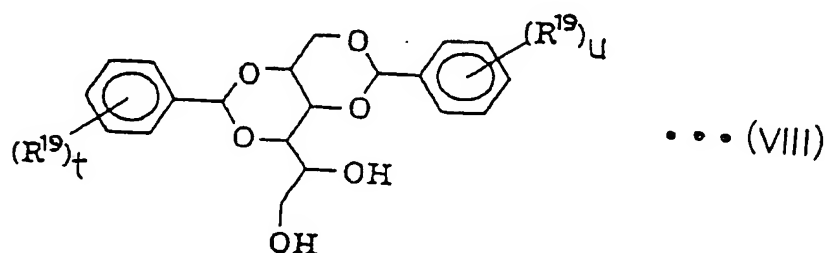
で表される化合物をも挙げることができる。

上記一般式 (VII) で表される化合物の具体的なものとしては、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-ビス(4-*i*-プロピルフェニル) ホスフェート、ナトリウム-ビス(4-*t*-オクチルフェニル) ホスフェート、カリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、カルシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、マグネシウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ホスフェート、リチウム-

ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ホスフェート、アルミニウム－ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ホスフェートおよびこれらの二種以上の混合物等を挙げることができる。特にナトリウム－ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ホスフェートが好ましい。

ソルビトール系核剤

ソルビトール系核剤としては、例えば、下記一般式（VIII）

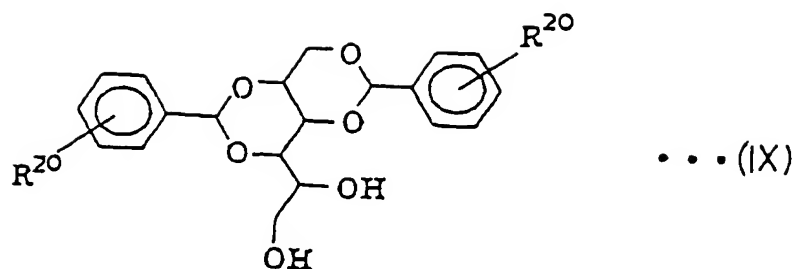


（式中、各 R^{19} は同一または異なってもよく、水素、塩素などのハロゲン、または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。 t および u はそれぞれ 0 ～ 5 の整数である。）で表される化合物を挙げることができる。

上記一般式（VIII）で表される化合物の具体的なものとしては、1，3，2，4－ジベンジリデンソルビトール、1，3－ベンジリデン－2，4－*p*－メチルベンジリデンソルビトール、1，3－ベンジリデン－2，4－*p*－エチルベンジリデンソルビトール、1，3－*p*－メチルベンジリデン－2，4－ベンジリデンソルビトール、1，3－*p*－エチルベンジリデン－2，4－ベンジリデンソルビトール、1，3－*p*－メチルベンジリデン－2，4－*p*－エチルベンジリデンソルビトール、1，3，2，4－ジ（*p*－メチルベンジリデン）ソルビトール、1，3，2，4－ジ（*p*－エチルベンジリデン）ソルビトール、1，3，

2, 4-ジ (p-n-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3,
2, 4-ジ (p-i-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3,
2, 4-ジ (p-n-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2,
4-ジ (p-s-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-
ジ (p-t-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-
ジ (2', 4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2,
4-ジ (p-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4-
ジ (p-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1, 3-ベンジリデン
-2-4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロル
ベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-クロ
ルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,
3-p-クロルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビ
トール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-p-クロルベンジ
リデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-
クロルベンジリデンソルビトールおよび1, 3, 2, 4-ジ (p-クロ
ルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの二種以上の混合物等を挙
げることができ、特に1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール、
1, 3, 2, 4-ジ (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3,
2, 4-ジ (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-p-クロ
ルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,
3, 2, 4-ジ (p-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびそれら
の二種以上の混合物が好ましい。

またソルビトール系核剤としては、下記一般式 (IX)

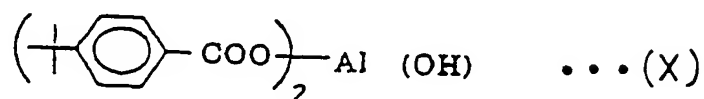


(式中、各 R^{20} は同一または異なってもよく、炭素数 1 または 2 のアルキル基である。)

で表される化合物をも挙げることができる。

芳香族カルボン酸系核剤

芳香族カルボン酸系核剤としては、下記式 (X)



で表されるアルミニウムヒドロキシジ *p*-tert-ブチルベンゾエートなどを挙げることができる。

高融点ポリマー系核剤

高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等のポリビニルシクロアルカン、ポリ 3-メチルペンテン-1、ポリ 3-メチルブテン-1、ポリアルケニルシランなどを挙げることができる。

無機系核剤

無機系核剤としては、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化

マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデンなどを挙げることができる。特に、タルクが好ましい。

ロジン酸系核剤

ロジン酸系核剤としては、例えばロジン酸ナトリウム塩、ロジン酸カリウム塩、ロジン酸マグネシウム塩等のロジン酸金属塩が使用される。

なお、ロジン酸金属塩は、ロジン酸と金属化合物との反応生成物であり、ロジン酸金属塩と未反応のロジン酸との混合物、および未反応のロジン酸を含まないロジン酸金属塩の両方を意味する。

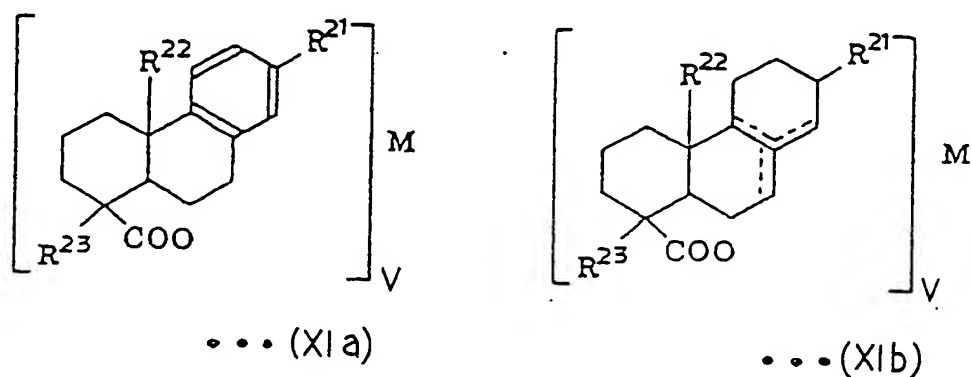
ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物を挙げることができ、具体的には前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸酸化物、水酸化物などを挙げることができる。

ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、前記変性ロジンの精製物などを例示できる。

天然ロジンには、ピマル酸、サンダラコピマル酸、パラストリン酸、イソピマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、ジヒドロピマル酸、ジヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸などの樹脂酸が、通常複数種含まれている。

また、前記 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げるができる。

ロジン酸金属塩の好ましい例として、下記一般式 (XIa) と (XIb)



(R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、Mは1～3価の金属イオン、 v はその金属イオンMの価数と同一の整数であり、1～3の整数である。)で表される化合物を挙げるができる。

$R^{21} \sim R^{23}$ のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基などの炭素原子数が1～8のアルキル基を挙げることができ、これらの基はヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。

$R^{21} \sim R^{23}$ のシクロアルキル基として具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などの炭素原子数が5～8の

シクロアルキル基を挙げることができ、これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。

$R^{21} \sim R^{23}$ のアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などの炭素原子数が6～10のアリール基を挙げることができ、これらの基はヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。

以上の $R^{21} \sim R^{23}$ においては、 R^{21} がイソプロピル基であり、 R^{22} および R^{23} がメチル基である化合物がより好ましい。

また、Mは1～3価の金属イオンであり、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の1価の金属イオン；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛等の2価の金属イオン；アルミニウムなどの3価の金属イオンを挙げることができる。これらのうち1価または2価の金属イオンであることが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオンであることがより好ましい。

化合物 (XIa) として具体的には、例えばデヒドロアビエチン酸リチウム、デヒドロアビエチン酸ナトリウム、デヒドロアビエチン酸カリウム、デヒドロアビエチン酸ベリリウム、デヒドロアビエチン酸マグネシウム、デヒドロアビエチン酸カルシウム、デヒドロアビエチン酸亜鉛、デヒドロアビエチン酸アルミニウムなどのデヒドロアビエチン酸金属塩などを挙げることができ、デヒドロアビエチン酸ナトリウム、デヒドロアビエチン酸カリウム、デヒドロアビエチン酸マグネシウムが好ましく用いられる。

化合物 (XIb) として具体的には例えばジヒドロアビエチン酸リチウム、

ジヒドロアビエチン酸ナトリウム、ジヒドロアビエチン酸カリウム、ジヒドロアビエチン酸ベリリウム、ジヒドロアビエチン酸マグネシウム、ジヒドロアビエチン酸カルシウム、ジヒドロアビエチン酸亜鉛、ジヒドロアビエチン酸アルミニウムなどのジヒドロアビエチン酸金属塩などを挙げることができ、ジヒドロアビエチン酸ナトリウム、ジヒドロアビエチン酸カリウム、ジヒドロアビエチン酸マグネシウムが好ましく用いられる。

アミド系核剤

特開平 6-240058 号公報、特開平 6-256590 号公報記載の尿素誘導体、特開平 5-262936 号公報記載のジカルボン酸アミド系化合物、特開平 7-278374 号公報記載のトリカルバリル酸系アミド化合物、特公平 4-34568 号記載の含硫黄含有アミド等を使用することができる。

上記 (i i) 成分は、単独で使用しても、二種以上組み合わせて使用してもよい。

上記の核剤を配合することにより、フィルムの性質が低下することなく、高速成形が可能となる。

(i i) 成分の配合量は、(i) 成分のプロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に対して、好ましくは 0.001~5 重量部、さらに好ましくは 0.001~1 重量部、特に好ましくは 0.005~0.5 重量部である。その量が少なすぎると、上記の効果が十分にでない場合があり、その量が多すぎると、量に見合った効果がでない場合がある。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物には、(i i) 成分の他に、必要により用途に応じて酸化防止剤、中和剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤などの添加剤を配合することができる。

好ましい酸化防止剤として、ペンタエリスリチルーテトラキス [3-

(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (「イルガノックス1010」, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (「イルガノックス1076」, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン (「イルガノックス1330」, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート (「イルガノックス3114」, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 等のフェノール系酸化防止剤; トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト (「イルガフォス168」, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスファイト (「P-E P Q」, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 等のリン系酸化防止剤を挙げることができる。

好ましい中和剤として、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、 $Mg_4 \cdot 5Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ (「DHT-4A」, 協和化学工業社製) 等のハイドロタルサイト類、 $[Li_2Al_4(OH)_{12}]CO_3 \cdot 3H_2O$ (「ミズカラック」, 水澤化学工業社製) 等のリチウムアルミニウム複合水酸化物塩などを挙げることができる。

好ましいアンチブロッキング剤として、「サイリシア」(富士シリシア社製)、「ミズカシル」(水澤化学工業社製) 等の合成シリカ系化合物を挙げることができる。

好ましいスリップ剤として、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミ

ド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカ酸アミド、オレイルパルミチン酸アミド等の脂肪酸アミドを挙げることができる。

さらに、本発明のプロピレン系ランダム共重合体組成物には、静電防止剤、防曇剤、耐候剤、着色剤、無滴剤、難燃剤、難燃助剤、抗菌剤、無機又は有機充填剤などの公知の添加剤を配合してもよい。

さらに本発明にかかるフィルムは、前記のプロピレン系ランダム共重合体を用いて製膜したフィルムである。フィルムを製造する方法には特に制限はなく、通常のTダイキャスト製膜法等が用いられる。すなわち、前記のプロピレン系ランダム共重合体のパウダーに必要な応じて各種の添加剤を処方し、混練機にて押出し造粒し、ペレット化し、Tダイキャスト製膜することができる。通常、本発明のプロピレン系ランダム共重合体を用いて、Tダイキャスト製膜法により、引取速度が50m/minまたはこれ以上の高速製膜条件においても、厚みが10～500μmのフィルムを得ることができる。また、前述の好ましい特性を有することから、共押出製膜法による積層フィルムの製造に際して、その少なくとも一層成分として好適に使用できる。製膜法は、大型製膜機により高速製膜が実施されるTダイキャスト製膜法が好ましいが、特にこれに限らず、溶融押出成形法によりフィルムを製造できる方法であれば、どのような製膜法でもよい。

〔第三発明〕

以下に、本第三発明（以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある）について詳細に説明する。

〔1〕本第三発明の樹脂組成物は、

（A）プロピレン、エチレン及び1-ブテンからなるプロピレン系ランダム共重合体、好ましくは更に昇温分別クロマトグラフィー（TREF）

において主溶出ピーク温度を T_p (°C) とし、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶出する量を $W_p(\text{wt}\%)$ とした場合に式 (III-2)

$$20 \leq W_p \leq 65 \quad \dots (III-2)$$

の関係を満足するプロピレン系ランダム共重合体 55～99 重量部、好ましくは 65～98.5 重量部、より好ましくは 75～98 重量部、

(B) 示差走査型熱量計により測定した結晶化温度 T_{CB} (°C) が (A) 成分の同結晶化温度 T_{CA} (°C) より高い、好ましくは 10°C 以上高い、より好ましくは 20°C 以上高い、更に好ましくは 30°C 以上高いプロピレン系重合体、好ましくは更に示差走査型熱量計により測定した融解曲線における示差熱量 ΔH_B (J/g) と融点 T_{mB} (°C) が式 (III-7)

$$\Delta H_B \geq T_{mB} / 2 + 10 \quad \dots (III-7)$$

を満たすプロピレン系重合体 45～1 重量部、好ましくは 35～1.5 重量部、より好ましくは 25～2 重量部からなる樹脂組成物であって、示差走査型熱量計により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_C (°C) と融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m (°C) と式 (III-1)

$$T_C \geq 0.75 \times T_m - 5 \quad \dots (III-1)$$

$$\text{好ましくは } T_C \geq 0.75 \times T_m \quad \dots (III-1-2)$$

$$\text{より好ましくは } T_C \geq 0.75 \times T_m + 5 \quad \dots (III-1-3)$$

を満たし、かつ昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 $W_0(\text{wt}\%)$ が 6 wt% 以下、好ましくは 5 wt% 以下、より好ましくは 4 wt% 以下であるプロピレン系樹脂組成物である。

(A) 成分のプロピレン、エチレン及び1-ブテンのプロピレン系ランダム共重合体については、モノマー含量、全体のメルトインデックス等のポリマー特性や重合触媒の種類、重合方法に特に制限はない。こ

れらを特定したものについて〔2〕、〔3〕に後述する。なお、好ましくは昇温分別クロマトグラフィー（T R E F）において主溶出ピーク温度を T_p （℃）とし、 $(T_p - 5)$ ℃～ $(T_p + 5)$ ℃の温度範囲で溶出する量を W_p (wt%)とした場合に式（III-2）

$$20 \leq W_p \leq 65 \quad \dots (III-2)$$

より好ましくは $20 \leq W_p \leq 60 \quad \dots (III-2-2)$

を満たし、更に好ましくは式（III-2-2）に加えて、モノマー（エチレン、1-ブテン）量 $(\alpha + \beta)$ （モル%）と関係式（III-2-3）

$$90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \quad \dots (III-2-3)$$

を満たし、

より更に好ましくは式（III-2-4）と式（III-2-5）の両式

$$20 \leq W_p \leq 60 \quad \dots (III-2-4)$$

$$100 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \leq 105 - 5(\alpha + \beta) \quad \dots (III-2-5)$$

を満たすプロピレン系ランダム共重合体がよい。

なお、昇温分別クロマトグラフィー（T R E F）による測定方法については、実施例にて述べる。

（B）成分のプロピレン系重合体については、示差走査型熱量計により測定した結晶化温度 T_{CB} （℃）が（A）成分の同結晶化温度 T_{CA} （℃）より高いプロピレン系重合体であればよい。従って、プロピレン単重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。この（B）成分の結晶化温度 T_{CB} （℃）が（A）成分の同結晶化温度 T_{CA} （℃）より高くなければ、成形性やフィルム物性の改良効果が不十分となる。

また、好ましくは更に示差走査型熱量計により測定した融解曲線における示差熱量 ΔH_B （J/g）と融点 T_{mB} （℃）が式（III-7）

$$\Delta H B \geq T_m B / 2 + 10 \quad \cdots (III-7)$$

$$\text{より好ましくは } \Delta H B \geq T_m B / 2 + 15 \quad \cdots (III-7-2)$$

を満たすプロピレン系重合体がよい。

式 (III-7) の関係を満たすプロピレン系重合体は、融点が低いわりに結晶性の高い樹脂を意味する。なお、示差走査型熱量計による結晶化温度、示差熱量、融点等の測定法については、実施例にて述べる。

さらに、(A) 成分のプロピレン、エチレン及び1-ブテンのプロピレン系ランダム共重合体は55重量部より少なければ、低温ヒートシーリング性が不十分となり、99重量部より多ければ成形性やフィルム物性の改良効果が不十分となる。

得られた樹脂組成物の T_c と T_m が式 (III-1) の関係を満たさなければ、成形性やフィルム物性の改良効果が不十分となる。

また、昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 $W_0(\text{wt}\%)$ が6wt% を越えるとフィルム、シート、繊維等成形品はベトつきが顕著になり、併せて添加剤や低分子量成分のブリードによる外観トラブルが起こりやすくなる。

〔2〕上記〔1〕で説明した本発明の樹脂組成物に用いる下記 (a1) ~ (a3) の性状を有するプロピレン、エチレン及び1-ブテンのプロピレン系三元ランダム共重合体である (A) 成分について説明する。

(a1) ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) 及び1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) (モル%) が0.1~1.5モル%であり、

好ましくは式 (a1-2)、より好ましくは式 (a1-3)、更に好ましくは式 (a1-4)

$$-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5 \quad \cdots (a1-2)$$

$$2\alpha \geq \beta, \text{ かつ } \alpha \leq 2\beta \quad \cdots (a1-3)$$

$$\alpha \geq 6、かつ \alpha \geq \beta、かつ \alpha \leq 2\beta \quad \dots (a1-4)$$

を満足し、

より更に好ましくは走査型熱量計により測定した共重合体の融点 T_{mt} (°C) と $(\alpha + \beta)$ とが式 (a1-5)、より好ましくは式 (a1-6)

$$T_{mt} \leq 164 - 3.6(\alpha + \beta) \quad \dots (a1-5)$$

$$T_{mt} \leq 160 - 3.6(\alpha + \beta) \quad \dots (a1-6)$$

を満足し、

(a2) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) において主溶出ピーク温度を T_{pt} (°C) とし、 $(T_{pt} - 5)$ °C ~ $(T_{pt} + 5)$ °C の温度範囲で溶出する量 W_{pt} (wt%) が 20 wt% 以上であり、好ましくは式 (a2-2)、より好ましくは式 (a2-3)

$$20 \leq W_{pt}、かつ 90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_{pt} \quad \dots (a2-2)$$

$$30 \leq W_{pt}、かつ 100 - 7(\alpha + \beta) \leq W_{pt} \quad \dots (a2-3)$$

を満足し、

より更に好ましくは $(T_{pt} + 5)$ °C 以上の溶出成分 W_{ht} (wt%) が、式 (a2-4)、好ましくは式 (a2-5)、より好ましくは式 (a2-6)

$$0.1 \leq W_{ht} \leq (\alpha + \beta) \quad \dots (a2-4)$$

$$0.1 \leq W_{ht} \leq (\alpha + \beta) - 3 \quad \dots (a2-5)$$

$$0.5 \leq W_{ht} \leq (\alpha + \beta) - 5 \quad \dots (a2-6)$$

を満足し、及び

(a3) 昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の 0 °C 以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} (wt%) と $(\alpha + \beta)$ (モル%) が下記式

(III-3) ~ (III-5)

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ の場合、} W_{0t} \leq 1 \quad \dots (III-3)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ の場合、} W_{0t} \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (III-4)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、} W_{0t} \leq 6 \quad \dots (III-5)$$

の関係を満たし、

好ましくは式 (a 3-2)、式 (a 3-3)、式 (a 3-4)

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、 } W0t \leq 1 \quad \dots (a 3-2)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) < 14 \text{ の場合、 } W0t \leq (\alpha + \beta - 2) / 2 \quad \dots (a 3-3)$$

$$14 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0t \leq 6 \quad \dots (a 3-4)$$

を満たし、

より好ましくは式 (a 3-5)、式 (a 3-6)

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、 } W0t \leq 0.5 \quad \dots (a 3-5)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0t \leq (\alpha + \beta - 3) / 2 \quad \dots (a 3-6) \text{ を}$$

満たし、

更に好ましくは式 (a 3-7)、式 (a 3-8)

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 5 \text{ の場合、 } W0t \leq 0.5 \quad \dots (a 3-7)$$

$$5 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0t \leq (\alpha + \beta - 4) / 2 \quad \dots (a 3-8)$$

満たし、

より更に好ましくは、共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出量 E (wt%) と $(\alpha + \beta)$ (モル%) が、式 (a 3-9)、式 (a 3-10)

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ のとき } E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6 \quad \dots (a 3-9)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ のとき } E \leq 3 \quad \dots (a 3-10)$$

を満たし、

好ましくは式 (a 3-11)、(a 3-12)

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 10 \text{ のとき } E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.3 \quad \dots (a 3-11)$$

$1.0 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ のとき $E \leq 2.3 \cdots (a3-12)$
 を満たし、
 より好ましくは式 $(a3-13)$ 、 $(a3-14)$ 、 $(a3-15)$
 $0.1 \leq (\alpha + \beta) < 1.5$ のとき $E \leq 0.3 \cdots (a3-13)$
 $1.5 \leq (\alpha + \beta) < 1.0$ のとき $E \leq 0.2 (\alpha + \beta)$
 $\cdots (a3-14)$
 $1.0 \leq (\alpha + \beta)$ のとき $E \leq 2 \cdots (a3-15)$
 を満たす。

[2-1] 上記プロピレン系三元ランダム共重合体は、先ず、上記 (a1) で示すエチレン単位の含有量と 1-ブテン単位の含有量との和 ($\alpha + \beta$) が 0.1 モル% より少なければヒートシール性の改良効果が望めないし、1.5 モル% より多ければフィルムの剛性が不十分となる。

更に、上式 (a1-2) を満たさない場合、すなわち $(\alpha - \beta) < -5$ であると気相重合においてリアクター内で 1-ブテンが液化し、塊が発生し易くなる場合がある。 $(\alpha - \beta) > 5$ であると 1-ブテン単位によるべとつき成分のブリード抑制効果が小さくなる、特にアンチブロッキング性の経時的な低下が起こり易くなる場合がある。

また、 $(\alpha + \beta)$ の増加に合わせて共重合体の融点は低下している事が好ましいので、 T_{mt} と $(\alpha + \beta)$ の関係が上記式 (a1-5) を満たさなければヒートシール性やアンチブロッキング性が不十分となる場合がある。すなわち、モノマーがプロピレン主鎖にランダムに結合し、かつ全体として結晶性を失わない (ゴム状ではない) プロピレン系三元ランダム共重合体が望ましいことを意味する。

[2-2] 上記プロピレン系三元ランダム共重合体は、上記 (a2) で示す昇温分別クロマトグラフィー (TREF) において主溶出ピーク温度を T_{pt} (°C) とし、 $(T_{pt} - 5)^\circ\text{C} \sim (T_{pt} + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶

出する量 W_{pt} (wt%) が 20 wt% より少なければ、主溶出ピークの裾が高温側或いは低温側に大きく伸びていることを示す。すなわち、それぞれ高温側、低温側の成分が多くなることを意味し、高温側成分が多いとヒートシール性を不十分になり、透明性の成形条件依存性が大きくなるし、低温側の成分が多いとフィルム、繊維、シート、成形体等がベトついたものになり易い。

また、主溶出ピークの高温側の成分は、キャスト成形におけるチルロールリリースなどの成形性やフィルムの剛性を高める作用があり、併せて (B) 成分のプロピレン系重合体との相溶性を維持する上でも有効である。従って、 $(T_p + 5)^\circ\text{C}$ 以上の溶出成分 W_{ht} (wt%) が、式 (a 2-4) の関係を満たすのが好ましい。

〔2-3〕 上記プロピレン系三元ランダム共重合体は、上記 (a 3) で示す昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} (wt%) と $(\alpha + \beta)$ (モル%) が上式 (III-3) ~ (III-5) の関係を満たさなければフィルム、シート、繊維等の成形体がベトついたものになり、添加剤、低分子量成分のブリードなどによるトラブルが起こり易くなり好ましくない。

また、共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出量 E (wt%) と $(\alpha + \beta)$ (モル%) が上記式 (a 3-9)、式 (a 3-10) の関係を満たす場合は、フィルム、シート、繊維等の成形体がベトついたものにならず好ましい。

〔2-4〕 上記プロピレン系三元ランダム共重合体は、メルトインデックス (MI) $0.1 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であるのが好ましい。MI がこの範囲から外れると成形性に劣るものになりやすく好ましくない。より好ましくは $1 \sim 40 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

〔2-5〕 上記プロピレン系三元ランダム共重合体は、 ^{13}C -NMR に

より測定した共重合体中の立体規則性指標 P (モル%) は 98 モル%以上であるのが好ましい。立体規則性が低下するとフィルムの剛性、アンチブロッキング性が不満足なものになり易い。より好ましくは 98.5 モル%以上である。

〔2-6〕 上記プロピレン系三元ランダム共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された重合平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w / M_n) はフィルムの透明性の観点から 6 以下であることが好ましく、また成形性の観点から 2 以上であることが好ましい。特に $2.5 \leq M_w / M_n \leq 5$ が好適である。

なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量、モノマー含量、立体規則性指標、MI 及び M_w / M_n の測定方法については実施例にて述べる。

〔3〕 上記〔1〕、〔2〕で示されるプロピレン系ランダム共重合体の製造法について以下に示す。

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は (A) マグネシウム化合物とチタン化合物とを電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下、 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度にて接触させた後、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度にて不活性溶媒により洗浄したものからなる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物および必要に応じて (C) 第 3 成分として電子供与性化合物からなる触媒を用いてプロピレンとエチレン及び 1-ブテンを共重合することにより製造することができる。

以下に、各触媒成分、調整方法、重合方法等について説明する。

各触媒成分

(A) 固体触媒成分

固体触媒成分は、マグネシウム、チタンおよび電子供与体を含有するものであり、以下の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、

(c) 電子供性化合物および必要に応じてケイ素化合物 (d) からなる固体触媒成分から形成されるものである。

(a) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(b) チタン化合物

チタン化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(c) 電子供与性化合物

電子供与性化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(d) ケイ素化合物

ケイ素化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明におけるプロピレンランダム共重合体の製造に用いられる (B) 有機アルミニウム化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(C) 第3成分 (電子供与性化合物)

本発明におけるプロピレンランダム共重合体を製造するには、(C) 電子供与性化合物が用いられる。この (C) 電子供与性化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

固体触媒成分の調製

前記 (A) の固体触媒成分の調製方法としては、上記の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供与体、および必要に応じて (d) ケイ素化合物を、温度を除き通常の方法で接触させればよ

く、接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。具体的な手法については、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

重合方法

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体を製造する際の触媒成分の使用量については、特に制限はないが、前記（Ａ）成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積１リットル当たり、通常０．０００５～１ミリモルの範囲になるような量が用いられ、（Ｂ）成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム／チタン原子比が通常１～１０００、好ましくは１０～５００の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、（Ｃ）第３成分として有機ケイ素化合物等の電子供与性化合物を用いるときは、（Ｃ）電子供与性化合物／（Ｂ）有機アルミニウム化合物モル比が、通常０．００１～５．０、好ましくは０．０１～２．０、より好ましくは０．０５～１．０の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性および立体規則性が得られないことがある。ただし、予備重合を行う場合は、さらに低減することができる。

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体の重合においては、重合活性、立体規則性および重合体パウダー形態の面から、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記（Ａ）固体触媒成分、（Ｂ）有機アルミニウム化合物および必要に応じて（Ｃ）電子供与性化合物を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常１～１００℃の範囲の温度において、常圧ないし５０ｋｇ／ｃｍ²程度の圧力で予備重合させ、次

いで触媒と予備重合生成物との存在下に、プロピレンとモノマーであるエチレン及びブテンを本重合させる。

予備重合に用いられるオレフィンとしては、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

この本重合における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、回分式重合や連続重合のどちらにも適用可能であり、異なる条件での2段階重合や多段重合にも適用可能である。

さらに、反応条件については、その重合圧は、特に制限はなく、重合活性の面から、通常、大気圧 $\sim 80 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、重合温度は、通常、 $0 \sim 200^\circ \text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 90^\circ \text{C}$ 、さらに好ましくは、 $40 \sim 90^\circ \text{C}$ の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料の重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、5分 ~ 20 時間、好ましくは、10分 ~ 10 時間程度である。分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。

異なる重合条件で、2段階以上にわたって重合することもできる。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体を製造する重合においては、前記触媒成分については、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにプロピレンとエチレンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2 ~ 3 時間程度熟成させたのち、プロピレン等のモノマーを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体においては、重合後の

後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

〔４〕樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、（Ａ）成分の前記プロピレン系ランダム共重合体と（Ｂ）成分の前記プロピレン系重合体を所定の割合で配合し、さらに必要に応じて酸化防止剤、中和剤、アンチブロッキング剤、スリッブ剤、帯電防止剤、核剤などの各種添加剤を処方し、二軸混練機等を用いて混練・造粒することにより得ることができる。

所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリッブ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、１種用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。酸化防止剤、中和剤、スリッブ剤、アンチブロッキング剤については、具体的には第一発明のところで述べたものがそのまま適用される。

また、本発明の樹脂組成物は、主にフィルム用途に用いられるが、そのフィルム用途の添加剤処方の具体例についても第一発明のところで述べたものがそのまま適用される。

〔５〕フィルム

本発明のフィルムは、前記プロピレン系樹脂組成物を用いて製膜したフィルムである。フィルムを製造する方法には特に制限はなく、溶融押

出成形法によりフィルムを製造できる方法であればどのような製膜法でもよい。具体的には第一発明のところで述べたものがそのまま適用される。

[第四発明]

本第四発明（以下、この項において、単に「本発明」と呼ぶことがある）は、プロピレン系樹脂多層積層体である。さらに詳しくは、最外層（ヒートシール層ともいう）の少なくとも一方がべたつきが少なく、低温ヒートシール性に優れる特定のプロピレン系重合体からなるプロピレン系樹脂多層積層体である。以下、本発明のプロピレン系樹脂多層積層体について詳しく説明する。

本発明のプロピレン系樹脂多層積層体は、最外層の少なくとも一方が下記のプロピレン系重合体〔A〕及びプロピレン系重合体〔B〕、又はプロピレン系重合体〔B〕からなる層により構成されている樹脂多層積層体である。

プロピレン系重合体〔A〕

プロピレンとエチレンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体。

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 γ が0.2～10重量%である
- ② 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、 $(T_p - 5)$ °C ～ $(T_p + 5)$ °C の温度範囲において溶出する量 W_p が20重量%以上である
- ③ 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と γ が下記 (A1) 式の関係を満たす $W_0 \leq (3 + 2\gamma) / 4 \dots (A1)$

プロピレン系重合体 [B]

プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) が0.1～1.5である
- ②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、
($T_p - 5$) °C～($T_p + 5$) °Cの温度範囲において溶出する量 W_p が20重量%以上である
- ③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の(B1)～(B3) の関係を満たす
- 0.1 ≤ ($\alpha + \beta$) < 2の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (B1)
- 2 ≤ ($\alpha + \beta$) < 1.2の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (B2)
- 1.2 ≤ ($\alpha + \beta$) ≤ 1.5の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (B3)

最初に、プロピレン系重合体 [A] について詳しく説明する。

プロピレン系重合体 [A]

本発明におけるプロピレン系共重合体 [A] は、プロピレンとエチレンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たす。

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 γ が0.2～10重量%である。

好ましくは0.5～9重量%、より好ましくは1～8重量%、最も好ましくは3～7重量%である。

γ が0.2重量%未満では、ヒートシール性の改良効果が望めない。また10重量%を超えるとフィルムの剛性が満足できないものになり好ましくない。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、④示差走査型熱量計（DSC）により測定した共重合体の融点 T_m （℃）と γ が下記式（A2）の関係を満たしていることが好ましく、

$$T_m \leq 160 - 5\gamma \cdots (A2)$$

より好ましくは、

$$T_m \leq 160 - 6\gamma \cdots (A5)$$

を満たしている場合である。

この関係を満たしていない場合は、ヒートシール性が不十分になり易く、またアンチブロッキング性の低いものになる場合がある。

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p （℃）としたとき、 $(T_p - 5)$ ℃～ $(T_p + 5)$ ℃の温度範囲において溶出する量 W_p （重量%）が20重量%以上である。

好ましくは、

$$20 \leq W_p, \text{ かつ } (80 - 15\gamma) \leq W_p \cdots (A6)$$

であり、より好ましくは、

$$30 \leq W_p, \text{ かつ } (90 - 12\gamma) \leq W_p \cdots (A7)$$

である。

W_p が20重量%未満の場合は、主溶出ピークの裾が高温側及び／又は低温側に大きく伸びている場合であり、低温側の成分は製膜したフィルムをべとついたものにするので好ましくなく、高温側の成分はヒートシール性を不十分にし、透明性の成形条件依存性を大きくするので好ましくない。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、主溶出ピークの高温側の成分が、チルロールリリースなどの成形性や剛性に寄与しているため全く無いよりもある程度の量が存在していた方が好ましく、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、⑤ $(T_p + 5)$ ℃以

上の温度範囲において溶出する量 W_H （重量％）と γ が下記式（A 3）の関係を満たしていることが好ましい。

$$0.1 \leq W_H \leq 3\gamma \cdots (A 3)$$

さらに好ましくは、

$$W_H \leq (3\gamma - 3)、かつ (3\gamma - 15) \leq W_H \cdots (A 8)$$

を満たしている場合である。

③昇温分別クロマトグラフの 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 （重量％）と γ が下記式（A 1）の関係を満たす。

$$W_0 \leq (3 + 2\gamma) / 4 \cdots (A 1)$$

好ましくは、

$$W_0 \leq (2 + 2\gamma) / 4 \cdots (A 9)$$

を満たす。

W_0 が（A 1）の関係を満たさない場合、製膜したフィルムがべとついたりしたものなり、添加剤、低分子量成分などのブリードによるトラブルが起り易くなり好ましくない。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、⑥共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E （重量％）が2.5重量％以下であり、かつ E と γ が下記式（A 4）の関係を満たしていることが好ましい。

$$E \leq (2\gamma + 15) / 10 \cdots (A 4)$$

さらに好ましくは、

$$E \leq (\gamma + 5) / 5 \cdots (A 10)$$

を満たしている場合である。

この場合、製膜したフィルムがべとついたりしたものにならずに好ましい。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、メルトインデックス MI が $0.1 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ min}$ であることが好ましい。

より好ましくは $1 \sim 40 \text{ g} / 10 \text{ min}$ であり、さらに好ましくは $2 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である。メルトインデックスがこの範囲から外れると成形性に劣るものになることがある。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、 ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標 P が 98 モル%以上であることが好ましい。より好ましくは 98.5 モル%以上である。立体規則性指標 P が 98 モル%未満であると製膜したフィルムの剛性、アンチブロッキング性が不十分になる場合がある。

なお、前記 γ , T_m , W_p , W_H , W_0 , E , MI 及び P は実施例において述べる測定方法により求めることができる。

次に、プロピレン系重合体 [B] について詳しく説明する。

プロピレン系重合体 [B]

本発明におけるプロピレン系重合体 [B] は、プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体である。

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 $(\alpha + \beta)$ が $0.1 \sim 1.5$ である
- ② 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p ($^{\circ}\text{C}$) としたとき、 $(T_p - 5)^{\circ}\text{C} \sim (T_p + 5)^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p が 20 重量%以上である
- ③ 昇温分別クロマトグラフの 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と $(\alpha + \beta)$ が下記の (B1) ～ (B3) の関係を満たす
 $0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2$ の場合、 $W_0 \leq 1 \quad \dots (B1)$
 $2 \leq (\alpha + \beta) < 1.2$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (B2)$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W0 \leq 6 \quad \dots (B3)$$

以下、上記①、②及び③について詳細に説明する。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%)) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%)) の和 $(\alpha + \beta)$ が0.1～15である。好ましくは、4～14である。さらに好ましくは、6～13である。

また、好ましくは、④ $(\alpha - \beta)$ が下記式 (B4) の関係を満たす場合である。

$$-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5 \quad \dots (B4)$$

より好ましくは0.5 $\leq (\alpha / \beta) \leq 2$ を満たす場合であり、更に好ましいのは $\alpha \geq 6$ 、かつ $1 \leq (\alpha / \beta) \leq 2$ の関係を満たす場合である。

$(\alpha + \beta)$ が0.1モル%未満ではヒートシール性の改良効果が望めなく、また15モル%を超えるとフィルムの剛性が満足できないものになる。また、上記 (B4) 式の関係を満たさない場合、すなわち、 $(\alpha - \beta) < -5$ であると気相重合においてリアクター内で1-ブテンが液化し、塊が発生し易くなることがある。また、 $(\alpha - \beta) > 5$ だと1-ブテン単位によるべとつき成分のブリード抑制効果が小さくなり、特にアンチブロッキング性の経時的な低下が起こり易くなることがある。

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p (重量%) が20以上である。好ましくは、⑤下記 (B5) 式の関係を満たす。

$$90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \quad \dots (B5)$$

より好ましくは、 W_p が30以上であり、かつ下記 (B11) 式の関係を満たす。

$$100 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p \quad \dots (B14)$$

W_p が20重量%未満の場合は、主溶出ピークの裾が高温側及び／又は低温側に大きく伸びている場合であり、低温側の成分はフィルムをべとついたものにするので好ましくなく、高温側の成分はヒートシール性を不十分にし、透明性の成形条件依存性を大きくするので好ましくない。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は主溶出ピークの高温側の成分が、チルロールリリースなどの成形性や剛性に寄与しているため全く無いよりもある程度の量は存在していた方が好ましく、⑧ $(T_p + 5)^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲において溶出す量 W_H (重量%)と $(\alpha + \beta)$ が下記式 (B14) の関係を満たしていることが好ましい。

$$0.1 \leq W_H \leq (\alpha + \beta) \quad \dots (B11)$$

より好ましくは、

$$0.1 \leq W_H \leq (\alpha + \beta) - 3 \quad \dots (B15)$$

さらに好ましくは、

$$0.5 \leq W_H \leq (\alpha + \beta) - 5 \quad \dots (B16)$$

の関係を満たす場合である。

③昇温分別クロマトグラフの 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%)と $(\alpha + \beta)$ が下記の (B1) ~ (B3) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ の場合、 } W_0 \leq 1 \quad \dots (B1)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ の場合、 } W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (B2)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W_0 \leq 6 \quad \dots (B3)$$

好ましくは、⑥下記の (B6) ~ (B8) の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4 \text{ の場合、 } W_0 \leq 1 \quad \dots (B6)$$

$$4 \leq (\alpha + \beta) < 14 \text{ の場合、 } W_0 \leq (\alpha + \beta - 2) / 2 \quad \dots (B7)$$

$$14 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W_0 \leq 6 \quad \dots (B8)$$

さらに好ましくは、⑦下記の (B9) 及び (B10) の関係を満たす。

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4$ の場合、 $W0 \leq 0.5$. . . (B 9)

$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $W0 \leq (\alpha + \beta - 3) / 2$
. . . (B 10)

W0 と $(\alpha + \beta)$ が上記 (B 1) ~ (B 3) の関係を満たさない場合、フィルムがべとついたりしたものなり、添加剤、低分子量成分などのブリードによるトラブルが起こり易くなり好ましくない。

また、本発明においては、⑨プロピレン系ランダム共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E (重量%) と $(\alpha + \beta)$ が下記式 (B 12) 及び (B 13) の関係を満たすことが好ましい。

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 12$ の場合、 $E \leq 0.2 (\alpha + \beta) + 0.6$
. . . (B 12)

$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $E \leq 3$. . . (B 13)

さらに好ましくは、下記式 (B 17) 及び (B 18) の関係を満たす。

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 10$ の場合、 $E \leq 0.2 (\alpha + \beta) + 0.3$
. . . (B 17)

$10 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $E \leq 2.3$. . . (B 18)

より好ましくは、下記式 (B 19) 及び (B 20) の関係を満たす。

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 10$ の場合、 $E \leq 0.2 (\alpha + \beta)$. . (B 19)

$10 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $E \leq 2$. . . (B 20)

E と $(\alpha + \beta)$ が上記の関係を満たすとフィルムがべとついたりしたものにならず好ましい

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、メルトインデックス MI が $0.1 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ min}$ であることが好ましい。より好ましくは $1 \sim 40 \text{ g} / 10 \text{ min}$ であり、さらに好ましくは $2 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である。MI がこの範囲から外れると成形性が劣ることがある。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、 ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標Pが98モル%以上であることが好ましい。より好ましくは98.5モル%以上である。立体規則性が98モル%未満であるとフィルムの剛性やアンチブロッキング性が不十分なものになる場合がある。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法（GPC）により測定される重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比（ M_w/M_n ）が2～6であることが好ましい。この場合、フィルムの透明性及び成形性も優れたものとなり好ましい。さらに好ましくは、2.5～5である。

なお、前記 α 、 β 、 W_0 、 W_p 、 W_H 、 E 、 M_I 、 P 及び M_w/M_n は実施例に述べる方法により測定した。

本発明のプロピレン系樹脂多層積層体としては、引張弾性率 T_M （MPa）とヒートシール温度 HST （ $^{\circ}\text{C}$ ）が以下の関係を満たすことが好ましい。

$$T_M \geq 40 \times HST - 4000 \quad (HST \geq 115)$$

かつ、

$$T_M \geq 600 \quad (HST < 115)$$

さらに好ましくは、

$$T_M \geq 40 \times HST - 3900 \quad (HST \geq 115)$$

かつ、

$$T_M \geq 700 \quad (HST < 115)$$

特に好ましくは、

$$T_M \geq 40 \times HST - 3800 \quad (HST \geq 115)$$

かつ、

$$T_M \geq 800 \quad (HST < 115)$$

である。

本発明のプロピレン系樹脂多層積層体としては、最外層（ヒートシール層ともいう）の少なくとも一方が前記プロピレン系重合体〔A〕及びプロピレン系重合体〔B〕、又はプロピレン系重合体〔B〕からなるものであれば、その他の層（中間層またはラミネート層ともいう）構成については特に制限はなく、前記プロピレン系重合体〔A〕及び／又はプロピレン系重合体〔B〕と同一であってもよく、異なっていてよい。好ましくは、最外層と少なくともエチレン含有量が異なる前記プロピレン系重合体〔A〕及び／又はプロピレン系重合体〔B〕から選ばれる少なくとも一層以上の層からなる場合である。より具体的には、最外層よりもエチレン含有量が低い前記プロピレン系重合体〔A〕及び／又はプロピレン系重合体〔B〕から選ばれる場合である。

前記プロピレン系重合体〔A〕及びプロピレン系重合体〔B〕以外のプロピレン系重合体としては、結晶性を示すプロピレン系重合体が挙げられる。結晶性を示すプロピレン系重合体としては、特に制限はなく、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンー1-ブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体などが挙げられる。また、結晶性プロピレン系重合体の分子量については、何れの場合にも成形性の観点から選択され、Tダイキャストフィルム成形にはメルトインデックスが2～20 g/10 min程度のものが好ましく、シート成形には1～10 g/10 min程度のものが好ましい。これらの中から、フィルムやシートの目的とする用途により任意に選択して用いることができる。具体的に例をあげれば耐熱性、ヒートシール強度が重視される用途には融点が高く、結晶性の高いプロピレン系単独重合体が好ましく、特開平8-85711号公報に記載されたものを例示することができる。すなわち、

(1) 立体規則性指標であるアイソタクチックベンタッド分率 P が 85.0 ~ 92.0 モル% 及び n -ヘプタン不溶部量 H が 98.0 ~ 97.0 重量% であり、かつ P と H との関係が、式

$$0.750P + 27.125 < H$$

を満たすこと、及び (2) メルトインデックス (MI) が 1 ~ 20 g / 10 min であり、かつ温度 175℃ において、周波数分散測定により得られる周波数 $\omega_0 = 10^0 \text{ rad/sec}$ における緩和時間 τ (sec) と MI との関係が、

$$\tau \leq 0.65 - 0.025MI$$

を満たすポリプロピレン系重合体が挙げられる。

さらに好ましくは、

(1') 立体規則性指標であるアイソタクチックベンタッド分率 P が 85.0 ~ 92.0 モル% 及び n -ヘプタン不溶部量 H が 86.0 ~ 97.0 重量% であり、かつ P と H との関係が、式

$$0.750P + 26.000 < H$$

を満たすこと、及び (2') メルトインデックス (MI) が 1 ~ 25 g / 10 min であり、かつ温度 175℃ において、周波数分散測定により得られる周波数 $\omega_0 = 10^0 \text{ rad/sec}$ における緩和時間 τ (sec) と MI との関係が、式 $\tau \leq 0.63 - 0.025MI$

を満たすポリプロピレン系重合体が挙げられる。

なお、前記の P 、 H 、 MI 、 ω_0 及び τ の意味、測定方法並びにプロピレン系重合体の製造方法等に関しては特開平 8-85711 号公報に記載されたとおりである。

またフィルムやシートの低温ヒートシール性を改良する場合には、結晶性プロピレン系重合体も低温ヒートシール性に優れたプロピレン、エ

チレンランダム共重合体やプロピレン、エチレン、1-ブテンランダム共重合体などが好ましく、特開平9-208629号公報、特開平9-272718号公報、特開平10-130336号公報などに記載されたものを例示することができる。すなわち、プロピレンとエチレンの共重合体であつて、下記の①～⑤を満足するプロピレン系共重合体が挙げられる。(特開平9-208629号公報)

① 共重合体中のエチレン単位の含有量 (x (wt%)) が3～10 wt%である。

② 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が、4～12 g/10minである

③ 沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (wt%)) と x が式 (I) または (II) の関係を満たす

$$E \leq 0.25x + 1.1 \quad (x = 3 \sim 6 \text{ wt} \%) \quad \dots (I)$$

$$E \leq 2.6 \quad (x = 6 \sim 10 \text{ wt} \%) \quad \dots (II)$$

④ 示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m (°C)) と x が式 (III) または (IV) の関係を満たす

$$T_m \leq 140 \quad (x = 3 \sim 5 \text{ wt} \%) \quad \dots (III)$$

$$T_m \leq 165 - 5x \quad (x = 5 \sim 10 \text{ wt} \%) \quad \dots (IV)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定したPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mm (mol%)) が、98.0 mol%以上である

または、プロピレンとエチレンのランダム共重合体であつて、下記の①～⑤を満足するプロピレン系ランダム共重合体が挙げられる。(特開平9-272718号公報)

① 共重合体中のエチレン単位の含有量 (x (wt%)) が0.2～4 wt%である

② 共重合体のメルトインデックス (MI (g/10min)) が4～

12 g / 10 minである

- ③ 沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (wt %)) と x が式 (IV-1) の関係を満たす

$$E \leq 0.25x + 1.1 \quad \dots (IV-1)$$

- ④ 示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m (°C)) と x が式 (IV-2) の関係を満たす

$$T_m \leq 165 - 5x \quad \dots (IV-2)$$

- ⑤ ^{13}C -NMRで測定したPPP連鎖部のアイソタクチックトライアド分率 (mm (mol %)) が、98.0 mol %以上である

次に、エチレン/1-ブテン/プロピレン共重合体としては、特開平11-60639号公報に記載してあるものが挙げられる。すなわち、プロピレン、エチレン及び1-ブテンの共重合体であって、下記の①～⑥を満足するプロピレン系ランダム共重合体。

- ①共重合体中のエチレン単位の含有量 (α mol %) と1-ブテン単位の含有量 (β mol %) が (IV-1) 式を満たす

$$4 \leq \alpha + \beta \leq 15 \quad \dots (IV-1)$$

- ②共重合体のメルトインデックス (MI (g / 10 min)) が1～12 g / 10 minである

- ③沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E) と ($\alpha + \beta$) の関係が ($\alpha + \beta$) ≤ 12 の場合には式 (IV-2) を、($\alpha + \beta$) > 12 の場合には式 (IV-3) の関係を満たす

$$E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6 \quad \dots (IV-2)$$

$$E \leq 3.0 \quad \dots (IV-3)$$

- ④示差走査型熱量計で測定した融点 (T_m (°C)) と ($\alpha + \beta$) が式 (IV-4) の関係を満たす

$$T_m \leq 164 - 3.6(\alpha + \beta) \quad \dots (IV-4)$$

⑤ ^{13}C -NMRで測定した立体規則性指標 $P(\text{mol}\%)$ が $98\text{mol}\%$ 以上である

⑥ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が6以下である (特開平11-60639号公報)

なお、各パラメーターの意味及び測定方法並びに各重合体の製造方法は、それぞれの公報の記載のとおりである。

本発明における結晶性プロピレン系重合体が結晶性を示さないものは、フィルムやシートの剛性、耐熱性が低下することがある。

ところで、本発明における中間層またはラミネート層としては、前記したプロピレン系ランダム共重合体と結晶性プロピレン系重合体をヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドしたものからなる樹脂層であってもよく、或いは、単軸又は2軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて、熔融混練したものからなる樹脂層であってもよい。配合の割合は通常、プロピレン系ランダム共重合体を1～99重量%、好ましくは10～90重量%、特に好ましくは20～80重量%で配合する。プロピレン系ランダム共重合体が1重量%未満であると透明性、耐衝撃性が低下したりすることがある。

次に、前記プロピレン系ランダム共重合体 (プロピレン系重合体 [A] 又はプロピレン系重合体 [B]) の製造方法について述べる。

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体は (A) マグネシウム化合物とチタン化合物とを電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物の存在下、 $120\sim 150^\circ\text{C}$ の温度にて接触させた後、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ の温度にて不活性溶媒により洗浄したものからなる固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物および必要に応じて (C) 第3成分として電子供与性化合物からなる触媒を用いてプロピレンとエチレンま

たはプロピレンとエチレンを共重合することにより製造することができる。

以下に、各触媒成分、調整方法、重合方法等について説明する。

各触媒成分

(A) 固体触媒成分

固体触媒成分は、マグネシウム、チタンおよび電子供与体を含むものであり、以下の (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供与性化合物および必要に応じてケイ素化合物 (d) からなる固体触媒成分から形成されるものである。

(a) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物としては、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(b) チタン化合物

チタン化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(c) 電子供与性化合物

電子供与性化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(d) ケイ素化合物

ケイ素化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(B) 有機アルミニウム化合物

本発明におけるプロピレンランダム共重合体の製造に用いられる (B) 有機アルミニウム化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

(C) 第3成分 (電子供与性化合物)

本発明におけるプロピレンランダム共重合体を製造するには、(C) 電子供与性化合物が用いられる。この(C) 電子供与性化合物についても、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

固体触媒成分の調製

前記(A)の固体触媒成分の調製方法としては、上記の(a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 電子供与体、および必要に応じて(d) ケイ素化合物を、温度を除き通常の方法で接触させればよく、接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。具体的な手法については、第一発明のところで述べた内容がそのまま適用される。

重合方法

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体を製造する際の触媒成分の使用量については、特に制限はないが、前記(A)成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常0.00005～1ミリモルの範囲になるような量が用いられ、(B)成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム／チタン原子比が通常1～1000、好ましくは10～500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、(C)第3成分として有機ケイ素化合物等の電子供与性化合物を用いるときは、(C)電子供与性化合物／(B)有機アルミニウム化合物モル比が、通常0.001～5.0、好ましくは0.01～2.0、より好ましくは0.05～1.0の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性および立体規則性が得られないことがある。ただし、予備重合を行う場合は、さらに低減することができる。

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体の重合においては、重合活性、立体規則性および重合体パウダー形態の面から、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記（Ａ）固体触媒成分、（Ｂ）有機アルミニウム化合物および必要に応じて（Ｃ）電子供与性化合物を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常 $1 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度において、常圧ないし $50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、プロピレン等のモノマーを本重合させる。

予備重合に用いられるオレフィンとしては、第一発明において述べた内容がそのまま適用される。

この本重合における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、回分式重合や連続重合のどちらにも適用可能であり、異なる条件での２段階重合や多段重合にも適用可能である。

さらに、反応条件については、その重合圧は、特に制限はなく、重合活性の面から、通常、大気圧 $\sim 80 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ 、重合温度は、通常、 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のプロピレン／エチレンの重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、５分～２０時間、好ましくは、１０分～１０時間程度である。原料の混合比は、重合温度、圧力などにより左右され一概に定めることができないが、通常、エチレン ０．１～２０モル％（残りプロピレン）である。分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等

の不活性ガスを存在させてもよい。

異なる重合条件で、2段階以上にわたって重合することもできる。

また、本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体を製造する重合においては、前記触媒成分については、(A)成分と(B)成分と(C)成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにプロピレンとエチレンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、プロピレンとエチレンを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

本発明におけるプロピレン系ランダム共重合体においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

ところで、本発明においては、前記のプロピレン系ランダム共重合体のパウダーに必要なに応じて各種の添加剤を処方して用いてもよい。所望に応じて用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリッブ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、又は帯電防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

酸化防止剤、中和剤、スリッブ剤、アンチブロッキング剤については、具体的には第一発明のところで述べたものがそのまま適用される。

本発明のプロピレン系樹脂多層積層体を製造する方法には特に制限はなく、例えば、溶融共押出し成形法により製造する方法が挙げられる。なかでも、大型成形機により高速成形が実施できるＴダイキャスト成形法が特に好ましい。引取速度は通常50m/minまたはこれ以上の高速製膜条件であってもよい。多層積層体の厚みには特に制限はないが、通常10～5000μm程度である。

次に実施例に基づいて、各発明を具体的に説明する。

〔第一発明〕

「樹脂特性評価法」

①¹³C-NMRによるα、β及びPの測定

共重合体中のエチレン単位の含有量α（モル％）、及び1-ブテン単位の含有量β（モル％）は、¹³C-NMRスペクトルからKang-Bong Lee et.al, Polymer J., 28, 696～702 (1996)に記載の方法に従い算出した。以下に具体的に示す。

$$\alpha = (Ety / S) \times 100$$

$$\beta = (Bu / S) \times 100$$

但し、 $S = Pro + Ety + Bu$

$$Pro = \{ a + (b + d + e) / 2 + (h + i + m + r + s + t) \} / 3$$

$$Ety = \{ (d + e) / 2 + (j + k + l + p + q) \} / 2$$

$$Bu = \{ (b / 2 + (c + f + n + o + u)) \} / 4$$

上記a, b, c等は、表I-2に示すシグナルの強度である。例えばaは表中の番号aのシグナル強度である。

また特開平8-208909号公報を参考として、¹³C-NMRスペクトルから立体規則性指標P（モル％）を次式から算出した。このP値

は共重合体分子鎖のプロピレン単位、及び／又は1-ブテン単位が頭-尾結合している領域におけるトライアド単位のアイソタクチック分率である。

$$P = \{ I_{mm} / (I - I_a - I_b) \} \times 100$$

但し、 I_{mm} は21.4～22.2 ppmのシグナル強度、 I は19.8～22.2 ppmのシグナル強度である。また、 I_a は33.3 ppmのシグナル強度、 I_b は38.0 ppmのシグナル強度である。

なお、 ^{13}C -NMRスペクトルは何れも日本電子社製のJNM-EX 400型NMR装置を使用し、以下の条件にて測定して得た。

NMR測定条件

試料濃度：220 mg / NMR溶媒 3 ml

NMR溶媒：1、2、4-トリクロロベンゼン / ベンゼン- d_6
= 90 / 10 (体積比)

測定温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算回数：4000回

②昇温分別クロマトグラフ (TREF)

温度135℃に調節したTREFカラムに試料溶液を導入し、次いで速度5℃/hrにて徐々に0℃まで降温し、試料を充填剤に吸着させる。その後カラムを速度40℃/hrにて135℃まで昇温し、溶出曲線を得た。

以下に測定装置、及び測定条件を示す。

1) 測定装置

TREFカラム：GLサイエンス社製シリカゲルカラム

(4.6 ϕ × 150 mm)

フローセル：GLサイエンス社製 光路長 1 mm KBrセル
送液ポンプ：センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ
バルブオープン：GLサイエンス社製 MODEL 554オープン
TREFオープン：GLサイエンス社製
二系列温調器：理学工業社製 REX-C100温調器
検出器：液体クロマトグラフィー用赤外検出器
FOXBORO社製 MIRAN 1A CVF
10方バルブ：バルコ社製 電動バルブ
ループ：バルコ社製 500 μ リットルループ

2) 測定条件

溶媒：オルトジクロルベンゼン
試料濃度：7.5 g/リットル
注入量：500 μ リットル
ポンプ流量：2.0ミリリットル/分
検出波数：3.41 μ m
カラム充填剤：クロモソルブP (30~60メッシュ)
カラム温度分布： $\pm 2.0^{\circ}\text{C}$ 以内

③示差走査型熱量計 (DSC) による共重合体の融点 ($T_m (^{\circ}\text{C})$)

パーキンエルマー社製のDSC 7型示差走査型熱量計を用いて測定した。あらかじめ試料10 mgを窒素雰囲気下230 $^{\circ}\text{C}$ で3 min溶融した後、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で20 $^{\circ}\text{C}$ まで降温する。この温度で3 min保持した後、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させて得られた融解吸熱曲線の最大ピークのピークトップ温度を融点とした。

④共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E (重量%))

1 mm ϕ メッシュパスの大きさに粉碎したペレットを円筒ろ紙に3 g、抽出溶剤のジエチルエーテルを平底フラスコに160 ml入れ、リフラ

ックス頻度を1回／5min程度にして10時間のソックスレー抽出を行う。抽出終了後、ロータリーエバポレーターによりジエチルエーテルを回収し、さらに真空乾燥器により恒量になるまで乾燥し沸騰ジエチルエーテル抽出量とした。

⑤メルトインデックス (MI (g／10min))

JIS K7210に従い、温度230℃、荷重2160gで測定した。

⑥ 分子量分布 (Mw／Mn)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィは以下の条件にて測定した。重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比を分子量分布 (Mw／Mn) として求めた

カラム：TOSO BMHHR-H (S) HT

溶媒：1, 2, 4トリクロロベンゼン

カラム温度：145℃

流速：1.0ミリリットル／分

検量線：Universal Calibration

検出器：RI (Waters 150C)

解析プログラム：HT-GPC (Ver. 1.0)

「フィルム品質の評価法」

製膜したフィルムは全て温度40℃にて24時間のアニール処理を行い、更に温度23±2℃、湿度50±10%で16時間以上の状態調節した後、同じ温度、湿度条件下で測定を行った。

①ヒートシール温度

JIS Z-1707に準拠して測定した。具体的には表面温度計により較正されたヒートシールバーにより以下の条件にてシールし、室温

で一昼夜放置した後、室温で剥離速度を 200 mm/min にした T 型剥離法により剥離強度を測定した。ヒートシール温度は剥離強度が 300 g/15 mm になる温度と定義し、シール温度—剥離強度曲線から計算により求めた。

シール条件

シール面：金属ロール面／金属ロール面

シール面積： $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$

シール圧力： 2.0 kg/cm^2

シール時間：1 秒

シール温度：ヒートシール温度を内挿できるように数点

②アンチブロッキング性

2 枚のフィルムについて、一枚の金属ロール面ともう一枚の反金属ロール面とを以下の条件にて密着させ、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の治具にそれぞれを固定し、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の面積の密着強度を以下の条件の引剥試験により測定した。

密着条件

その 1：温度 60°C 、3 時間、荷重 36 g/cm^2 、

面積 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$

その 2：温度 50°C 、7 日間、荷重 15 g/cm^2 、

面積 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$

引剥試験条件

テストスピード： 20 mm/min

ロードセル： 2 Kg

③静摩擦係数

フィルムを張ったスレットを、フィルムを張ったガラス板の上に静置

した後、ガラス板を傾けてゆき、スレットが滑り出したときのガラス板の傾き角 θ の \tan で評価した。測定には東洋精機製作所製の摩擦角測定器を使用した。以下に条件を示す。

測定面：金属ロール面／金属ロール面

傾斜速度：2.7° / sec

スレット重量：1 Kg

スレット断面積：65 cm²

面間圧力：15 g / cm²

④透明性（ヘイズ）

JIS K7105に従い測定した。

⑤耐衝撃性

東洋精機製作所製のフィルムインパクトテスターにおいて1/2インチ衝撃頭を用いた衝撃破壊強度により評価した。

⑥引張弾性率

JIS K7127に準拠した引張試験により以下の条件にて測定した。

クロスヘッド速度：500 mm / min

ロードセル：10 Kg

測定方向：マシン方向（MD）

〔実施例 I-1〕

（マグネシウム化合物の調製）

攪拌機付反応層（内容積80リットル）を窒素ガスで十分に置換し、脱水エタノール20リットル、金属マグネシウム1.06 kg及びヨウ素106 gを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発

生が無くなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応物を減圧乾燥することにより目的のマグネシウム化合物（固体触媒の担体）を得た。

（固体触媒成分の調製）

窒素で置換した攪拌機付反応層（内容積80リットル）に前記マグネシウム化合物4.0kgを投入し、さらに、脱水処理したヘプタンを20リットル加えた。40℃に加熱し四塩化珪素600mlを加え、20分攪拌し、ジ-n-ブチルフタレート850ml加えた。溶液を70℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを19.25リットル投入した。内温を125℃とし2時間接触反応させた。その後、125℃の脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行った。さらに四塩化チタンを30.50リットル加え、内温を125℃とし2時間接触反応させた。その後125℃の脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い固体成分〔A〕を得た。

（予備重合）

窒素で置換した攪拌機付反応層（内容積80リットル）に固体成分〔A〕を1.0kgを投入し、さらに脱水処理したヘプタンを8.4リットル加えた。40℃に加熱しトリエチルアルミニウム43mlとジシクロペンチルジメトキシシランを116ml加えた。これにプロピレンを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒成分を得た。

（重合）

内容積200リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/kg-PPで、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg-PPで、ジシクロペンチルジメトキシシランを0.4mmol/kg-PPでそれぞれ供給し、重合温度75℃、重合圧力（全圧）24kg/cm²Gでプロピレン、エチレン及び1-ブ

テンを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は3.5モル%、1-ブテン濃度は3.5モル%、水素濃度は11.0モル%であった。

(ペレット化及び製膜)

こうして得られたプロピレン系ランダム共重合体のパウダーについて前記の「樹脂特性評価法」に従い評価した結果を表 I-1 に示した。また、プロピレン系ランダム共重合体のパウダーに、前記(A)の添加剤処方を施し、東芝機械(株)のModel 35B押出機にてペレット化した。得られたプロピレン系ランダム共重合体のペレットを三菱重工製75mmφ押出機を用い、Tダイ出口における樹脂温度243℃、チルロール温度25℃、引取速度125m/minの条件にて膜厚30μmのフィルムに成形した。得られたフィルムについて、前記の「フィルム品質の評価法」に従い評価した結果を表 I-1 に示す。

[実施例 I-2]

プロピレン系ランダム共重合体の重合において所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した以外は全て実施例 I-1 と同様に行った。なお重合中の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は4.2モル%、1-ブテン濃度は4.9モル%、水素濃度は10.7モル%であった。結果を表 I-1 に示す。

[比較例 I-1]

固体触媒成分[A]の調製において、接触反応温度を125℃から1

10℃に変更し、脱水ヘプタンによる洗浄温度を125℃から80℃に変更し、さらに本重合時のエチレン、1-ブテン及び水素の供給量を所定のエチレン含量、1-ブテン含量及び分子量となるようにそれぞれ調整した以外は全て実施例 I-1 と同様に行った。なお重合中の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は5.4モル%、1-ブテン濃度は1.3モル%、水素濃度は9.5モル%であった。結果を表 I-1 に示す。

〔実施例 I-3〕

プロピレン系三元ランダム共重合体の重合において所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節したこと、及び立体規則性指標 P を下記の算出方法により求めたこと以外は全て実施例 I-1 と同様に行った。なお、重合中の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は3.3モル%、1-ブテン濃度は3.8モル%、水素濃度は11.5モル%であった。結果を表 I-3 に示す。

立体規則性指標 P (モル%) は、特開平8-208909号公報を参考として、 ^{13}C -NMRスペクトルから次式を用いて算出した。この P 値は共重合体分子鎖のプロピレン単位、及び／又は1-ブテン単位が頭一尾結合している領域におけるトライアド単位のアイソタクチック分率である。

$$P = \{ r / (r + s + t - h - i) \} \times 100$$

上記 r, s, t 等は、表 I-2 に示すシグナルの強度である。例えば r は表中の番号 r のシグナル強度である。なお、P の算出方法については、前記実施例 I-1 に記載した方法と本実施例に記載した方法があるが、いずれの方法も実質的には同一の結果を示すものである。両者が異

なる場合は、本実施例の算出方法を用いることがより適切である。

〔実施例 I-4〕

プロピレン系三元ランダム共重合体の重合において所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節したこと、及びPを実施例 I-3 記載の算出方法により求めたこと以外は全て実施例 I-1 と同様に行つた。なお重合中の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は4.1モル%、1-ブテン濃度は5.0モル%、水素濃度は10.8モル%であつた。結果を表 I-3 に示す。

〔参考例 I-1〕

プロピレン系ランダム共重合体の重合において、1-ブテンを用いなかったこと及び所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した以外は全て実施例 I-1 と同様に行つた。なお重合中の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は5.0モル%、水素濃度は8.5モル%であつた。結果を表 I-3 に示す。

〔参考例 I-2〕

プロピレン系ランダム共重合体の重合において、1-ブテンを用いなかったこと及び所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した以外は全て実施例 I-1 と同様に行つた。なお重合中の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は7.5モル%、水素濃度は12.2モル%であつた。結果を表 I-3 に示す。

表 I-1

			実施例 1-1	実施例 1-2	比較例 1-1
ガス 分析 値	水素濃度	モル%	11.0	10.7	9.5
	エチレン濃度	モル%	3.5	4.2	5.4
	1-ブテン濃度	モル%	3.5	4.9	1.3
樹 脂 特 性	エチレン含量 (α)	モル%	6.1	7.0	10.5
	1-ブテン含量 (β)	モル%	3.2	4.5	0.8
	($\alpha + \beta$)	モル%	9.3	11.5	11.3
	($\alpha - \beta$)	モル%	2.9	2.5	9.7
	90-7 ($\alpha + \beta$)		24.9	9.5	10.9
	0.2 ($\alpha + \beta$) + 0.6		2.46	2.90	2.86
	Wp	重量%	43.5	36.5	31.0
	WD	重量%	2.06	2.91	8.64
	WH	重量%	2.5	4.4	6.4
	沸騰ジエチルエーテル抽出量	重量%	1.35	1.55	3.28
	メルティンデックス	g/10分	6.1	6.3	4.2
	立体規則性指標	モル%	99.1	99.1	99.5
	Mw/Mn		3.6	3.3	3.5
	Tm	°C	122.2	111.5	117.7
フ イ ル ム 品 質	ヒートシール温度	°C	116	106	135
	引張弾性率 (MD方向) MPa		640	510	390
	アチガッキング 性 (1) N/m ²		19	14	102
	アチガッキング 性 (2) N/m ²		8	11	138
	アチガッキング 性 (3) N/m ²		16	33	201
	静摩擦係数		0.22	0.21	1.1
	ヘイズ	%	3.7	2.9	カーブ白化
	耐衝撃性	KJ/m	25	28	18

表 I-2

番号	積分範囲	帰属
a	45.5~47.4	α α -CH ₂ of PPPB+PPPP+PPPE
b	42.6~43.9	α α -CH ₂ of PPBP+BPBB
c	40.3~40.5	α α -CH ₂ of BB
d	37.7~38.5	α γ -CH ₂ of PPE
e	37.3~37.7	α γ -CH ₂ of PPE
f	35.1~35.7	CH of B
g	34.5~34.8	CH of B
h	33.2~33.4	δ δ -CH of EPE
i	30.9~31.3	β δ -CH of PPE
j	30.7~30.9	γ γ -CH ₂ of PEE
k	30.4~30.5	γ δ -CH ₂ of PEEE
l	29.9~30.2	δ δ -CH ₂ of EEE
m	28.5~29.8	β β -CH of PPP
n	28.2~28.5	2-CH ₂ of PBP
o	28.0~28.2	2-CH ₂ of B
p	27.2~27.7	β δ -CH ₂ of PEE
q	24.4~25.0	β β -CH ₂ of PEP
r	21.3~22.7	CH ₃ of PPP(mm)+PPB(mm)+BPB(mm)
s	20.6~21.3	CH ₃ of PPP(mr)+PPE+PPB(mr)+BPB(mr)+PPB(rr)+BPB(rr)
t	19.8~20.6	CH ₃ of PPP(rr)+EPE
u	10.9~11.4	CH ₃ of PBP+PBB+BBB

注)

化学シフト基準

 δ δ -CH₂ of EEE (番号l) のピークトップを30.01 ppmとした

表 I-3

			実施例 I-3	実施例 I-4	参考例 I-1	参考例 I-2
ガス 分 析 値	水素濃度	モル%	11.5	10.8	8.5	12.2
	エチレン濃度	モル%	3.3	4.1	5.0	7.5
	1-ブテン濃度	モル%	3.8	5.0	—	—
樹 脂 特 性	エチレン含量 (α)	モル%	5.8	6.9	5.9	8.7
	1-ブテン含量 (β)	モル%	3.5	4.5	—	—
	($\alpha + \beta$)	モル%	9.3	11.4	5.9	8.7
	($\alpha - \beta$)	モル%	2.3	2.4	5.9	8.7
	90-7 ($\alpha + \beta$)		24.9	10.2	48.8	28.8
	0.2 ($\alpha + \beta$) + 0.6		2.46	2.88	1.78	2.35
	Wp	重量%	43.7	37.0	53.1	31.8
	W0	重量%	2.08	2.89	2.18	2.93
	WH	重量%	2.5	4.3	7.3	14.1
	沸騰エチレン抽出量	重量%	1.39	1.54	1.4	1.9
	メルトインデックス	g/10分	6.9	6.4	7.4	7.5
	立体規則性指標	モル%	99.1	99.2	99.1	98.8
	Mw/Mn		3.6	3.4	3.4	3.3
	Tm	°C	122.4	111.8	133.5	120.5
フ イ ル ム 品 質	ヒートシール温度	°C	116	106	127	116
	引張弾性率 (MD方向) MPa		650	540	670	480
	アンチバックリング性 (1) N/m ²		16	17	7	13
	アンチバックリング性 (2) N/m ²		10	12	6	12
	アンチバックリング性 (3) N/m ²		18	31	15	32
	静摩擦係数		0.25	0.21	0.25	0.21
	ヘイズ	%	3.4	2.9	4.3	4.0
	耐衝撃性	KJ/m	26	27	21	破断せず

〔第二發明〕

〔樹脂特性の評価方法〕

①モノマー含量、及び立体規則性指標

プロピレン、エチレン及び1-ブテンからなるプロピレン系三元ランダム共重合体中のエチレン単位の含有量 α （モル％）及び1-ブテン単位の含有量 β （モル％）については、第一發明のところで述べたのと同じ方法により求めた。立体規則性指標 P （モル％）については、特開平8-208909号公報を参考にして、 ^{13}C -NMRスペクトルから次式を用いて算出した。この P 値は共重合体分子鎖のプロピレン単位、及び／又は1-ブテン単位が頭-尾結合している領域におけるトライアド単位のアイソタクチック分率である。

$$P = \{ r / (r + s + t - h - i) \} \times 100$$

上記 r 、 s 、 t 等は、第一發明における表I-2に示すシグナルの強度である。例えば r は表中の番号 r のシグナル強度である。

尚、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定については、第一發明で述べたのと同じ方法にて行なった。

(2) 昇温分別クロマトグラフ (TREF) (W_{pt} , W_{ht} , W_{ot} , W_{pr} , W_{hr} , W_{or} (重量%))

第一發明のところで記載したのと同じ方法にて求めた。

(3) 示差走査型熱量計 (DSC) による共重合体の結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 (T_{ct} , T_{cr} (°C)) 及び融点 (T_{mt} , T_{mr} (°C))

パーキンエルマー社製のDSC 7型示差走査型熱量計を用いて測定した。あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下230°Cで3分間熔融した後、10°C/minで20°Cまで降温して得られた結晶化発熱曲線における最高温度側のピークトップ温度を(T_{ct} , T_{cr} (°C))とした。

さらにこの温度で3分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させて得られた融解吸熱曲線の最大ピークのピークトップ温度を融点 (T_{mt} , T_{mr} ($^{\circ}\text{C}$)) とした。

(4) 共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出量 (E_t , E_r (重量%))

第一発明のところで記載したのと同じ方法にて求めた。

(5) メルトインデックスMI ($\text{g}/10\text{min}$)

JIS K 7210に従い、温度 230°C 、荷重2, 160gで測定した。

(6) 分子量分布 (M_w/M_n)

第一発明のところで記載したのと同じ方法にて求めた。

「共重合体組成物特性評価法」

(1) 示差走査型熱量計 (DSC) による共重合体組成物の結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_c ($^{\circ}\text{C}$) 及び融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m ($^{\circ}\text{C}$)

パーキンエルマー社製のDSC 7型示差走査型熱量計を用いて測定した。あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気下 230°C で3分間熔融した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 20°C まで降温して得られた結晶化発熱曲線における最高温度側のピークトップ温度を T_c ($^{\circ}\text{C}$) とした。さらにこの温度で3分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させて得られた融解吸熱曲線の最低温度側ピークのピークトップ温度を T_m ($^{\circ}\text{C}$) とした。

(2) 共重合体組成物中の沸騰ジエチルエーテル抽出量 E (重量%)

前記「樹脂特性評価法」に記載と同様の方法にて求めた。

「フィルム品質の評価法」

製膜したフィルムは全て温度 40°C にて24時間のアニール処理を行い、更に温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ で16時間以上の状態調節した後、同じ温度、湿度条件下で測定を行った。

(1) ヒートシール温度

第一発明のところで記載したのと同じ方法にて求めた。

(2) アンチブロッキング性

2枚のフィルムについて、一枚の金属ロール面ともう一枚の反金属ロール面とを以下の条件にて密着させ、 $10 \times 10 \text{ cm}$ の治具にそれぞれを固定し、 $10 \times 10 \text{ cm}$ の面積の密着強度を以下の条件の引剥試験により測定した。

密着条件：温度 50°C 、7日間、荷重 15 g/cm^2

面積 $10 \times 10 \text{ cm}$

引剥試験条件：テストスピード； 20 mm/min 、ロードセル； 2 Kg

(3) スリップ性（静摩擦係数）

第一発明のところで記載したのと同じ方法にて求めた。

(4) 透明性（ヘイズ）

J I S K 7105に従い測定した。

(5) 耐衝撃性

東洋精機製作所製のフィルムインパクトテスターにおいて1/2インチ衝撃頭を用いた衝撃破壊強度により評価した。

(6) 引張弾性率

第一発明のところで記載したのと同じ方法にて求めた。

プロピレン系ランダム共重合体の製造

〔製造例 II-1〕

(マグネシウム化合物の調製)

第一発明における実施例 I-1 に記載と同様の方法により調製した。

(固体触媒成分の調製)

第一発明における実施例 I-1 に記載と同様の方法により調製した。

(予備重合)

第一発明における実施例 I-1 に記載と同様の方法により行った。

(重合)

内容積 200 リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で 3 mmol/kg (ポリマー) で、トリエチルアルミニウムを 4 mmol/kg (ポリマー) で、ジシクロペンチルジメトキシシランを 0.4 mmol/kg (ポリマー) でそれぞれ供給し、重合温度 75°C 、重合圧力 (全圧) $24 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ でプロピレン、エチレン及び 1-ブテンを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の 1-ブテン含量になるように 1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は 3.5 モル%、1-ブテン濃度は 3.5 モル%、水素濃度は 11.0 モル%であった。

こうして得られたプロピレン系ランダム共重合体のパウダーについて前記の「樹脂特性評価法」に従い評価した結果を表 II-1 に示した。

〔製造例 II-2〕

(マグネシウム化合物の調製)

第一発明における実施例 I-1 に記載と同様の方法により調製した。

(固体触媒成分の調製)

窒素で置換した攪拌機付反応層 (内容積 80 リットル) に前記マグネシウム化合物 4.0 kg を投入し、さらに、脱水処理した *n*-ヘプタンを 20 リットル加えた。 40°C に加熱し四塩化珪素 600 ml を加え、20 分攪拌し、ジ-*n*-ブチルフタレート 850 ml を加えた。溶液を 70°C まで昇温し、引き続き四塩化チタンを 19.25 リットル 投入した。内温を 110°C とし 2 時間接触反応させた。その後、 80°C の脱水

n-ヘプタンを用いて充分洗浄を行った。さらに四塩化チタンを30.50リットル加え、内温を110℃とし2時間接触反応させた。その後80℃の脱水n-ヘプタンを用いて充分洗浄を行い固体成分[A]を得た。

(予備重合)

窒素で置換した攪拌機付反応層(内容積80リットル)に固体成分[A]を1.0kgを投入し、さらに脱水処理したn-ヘプタンを8.4リットル加えた。40℃に加熱しトリエチルアルミニウム43mlとジシクロペンチルジメトキシシランを116ml加えた。これにプロピレンを常圧で流通させ2時間反応させた。その後、固体成分を脱水ヘプタンを用いて充分洗浄を行い触媒成分を得た。

(重合)

内容積200リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/kg(ポリマー)で、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg(ポリマー)で、ジシクロペンチルジメトキシシランを0.4mmol/kg(ポリマー)でそれぞれ供給し、重合温度75℃、重合圧力(全圧)24kg/cm²Gでプロピレン、エチレン及び1-ブテンを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は5.4モル%、1-ブテン濃度は1.3モル%、水素濃度は9.5モル%であった。

こうして得られたプロピレン系ランダム共重合体のパウダーについて前記の「樹脂特性評価法」に従い評価した結果を表II-1に示した。

表 II-1

		製造例II-1	製造例II-2
T _{ct}	°C	82.6	78.0
T _{mt}	°C	122.2	117.7
α	モル%	6.1	10.5
β	モル%	3.2	0.8
($\alpha + \beta$)	モル%	9.3	11.3
($\alpha - \beta$)	モル%	2.9	9.7
90-7 ($\alpha + \beta$)		24.9	10.9
0.2 ($\alpha + \beta$) + 0.6		2.46	2.86
W _{pt}	重量%	43.5	31.0
W _{ht}	重量%	2.5	6.4
W _{0t}	重量%	2.06	8.64
E _t	重量%	1.35	3.28
M _I	g/10分	6.1	4.2
P _t	モル%	99.1	99.5
M _w /M _n		3.6	3.5

[実施例 II-1]

製造例 II-1 で得られたプロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に、核剤として、ビス(2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチル-6-ヒドロキシ-12H-ジベンゾ[d, g][1, 3, 2]ジオキソホスホシン-6-オキサイド)水酸化アンモニウム塩(旭電化社製、アデガスタブNA-21)を0.1重量部添加し、さらに、酸化防止剤として、イルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を0.1重量部、イルガフォス168(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を0.1重量部、アンチブロッキング剤として、シリカ系化合物(富士シリシア社製)を0.23重量部、中和剤として、ステアリン

酸カルシウムを0.1重量部、滑剤として、エルカ酸アミドを0.05重量部を添加し、東芝機械（株）のModel 35B押出機にてペレット化した。そのペレットについて前記の「共重合体組成物特性評価法」に従い評価した結果を第II-2表に示す。表中、「実施例II-1」については「実施例1」と表記している。以下の実施例、比較例、及び参考例について、すべて同様である。

得られたプロピレン系ランダム共重合体のペレットを三菱重工製75mmφ押出機を用い、Tダイ出口における樹脂温度243℃、チルロール温度40℃、引取速度125m/minの条件にて膜厚30μmのフィルムに成形した。

得られたフィルムについて、上記の「フィルム品質の評価法」に従い評価した結果を第II-2表に示す。

[実施例 II-2]

実施例II-1において、核剤として、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート(旭電化社製、アデガスタブNA-11)を0.05重量部添加した以外は同様に実施した。結果を第II-2表に示す。

[実施例 II-3]

実施例II-1において、核剤として、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール(新日本理化学社製、ゲルオールMD)を0.2重量部添加した以外は同様に実施した。結果を第II-2表に示す。

[比較例 II-1]

実施例II-1において、プロピレン系ランダム共重合体として製造例II-2で製造されたものを用いた以外は同様に実施した。結果を第II-2表に示す。

[参考例 II-1]

実施例 II-1 において、核剤を使用しなかったこと以外は同様に実施した。その結果、耳部のチルロールリリース性が悪くなり、きれいなフィルムを得ることができなかった。結果を第 II-2 表に示す。

第 II-2 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	参考例 1
組成物評価	T _c °C	96.8	94.0	96.1	89.6	82.3
	T _m °C	115.0	113.7	115.4	115.8	122.0
	0.75 T _m -5 °C	81.3	80.3	81.5	81.9	86.5
	W ₀ 重量%	2.1	2.1	2.1	8.6	2.1
フィルム特性	ヘイズ %	4.8	5.0	4.9	カード白化	
	耐衝撃性 KJ/m	18	17	17	18	
	スリップ性 (静摩擦係数)	0.20	0.19	0.21	1.1	
	アタッキング性 N/m ²	12	11	13	135	
	引張弾性率 MD MPa	664	720	701	490	
	ヒートシール温度 °C	115	116	117	135	
	ヒートシール強度 gf/15mm					
	シール温度 110°C	67	52	39		
	シール温度 115°C	296	202	111		
	シール温度 120°C	1323	1577	1095		
	シール温度 125°C	2085	2171	1759	67	
	シール温度 130°C	2537	2686	2220	96	
	シール温度 135°C	2258	2594	2079	277	
	シール温度 140°C				1508	
	シール温度 145°C				1638	
	シール温度 150°C				1567	

[第三発明]

[樹脂特性の評価方法]

① コモノマー含量、及び立体規則性指標

プロピレン、エチレン及び1-ブテンからなるプロピレン系三元ランダム共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) 及び1-ブテン

単位の含有量 β （モル％）、さらに立体規則性指標 P （モル％）について、第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

②昇温分別クロマトグラフィー（TREF）

第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

③示差走査型熱量計（DSC）による共重合体の融点 T_m （℃）、示差熱量 ΔH_B （J/g）および樹脂組成物の結晶化温度 T_c （℃）、融点 T_m （℃）

パーキンエルマー社製のDSC 7型示差走査型熱量計を用いて測定した。あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気化230℃で3min溶解した後、10℃/minで20℃まで降温する。この温度で3min保持した後、10℃/minで昇温させて得られた融解吸熱曲線の最大ピークのピークトップ温度を融点とした。また、同じ方法でプロピレン系樹脂組成物のDSC測定を行い得られた結晶化曲線から最高温度側のピークトップ温度を結晶化温度 T_c （℃）とし、融解吸熱曲線の最低温度側のピークトップ温度を融点 T_m （℃）とし、そのときの融解熱量を ΔH_B とした。

④共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出量 E （重量％）

第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

⑤メルトインデックス MI （g/10min）

JIS K7210に従い、温度230℃、荷重2160gで測定した。

⑥ 分子量分布（ M_w/M_n ）

第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

[フィルム品質の評価法]

製膜したフィルムは全て温度40℃にて24時間のアニール処理を行い、更に温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ で16時間以上の状態調節

した後に同じ温度、湿度条件下で測定を行った。

①ヒートシール温度

第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

②アンチブロッキング性

第二発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

③スリップ性

第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

④透明性（ヘイズ）

J I S K 7 1 0 5 に従い測定した。

⑤耐衝撃性

東洋精機製作所製のフィルムインパクトテスターにおいて1／2インチ衝撃頭を用いた衝撃破壊強度により評価した。

⑥引張弾性率

第一発明のところで記載したのと同じ方法により求めた。

[プロピレン系重合体の製造]

(1) プロピレン・エチレン・1-ブテン三元ランダム共重合体 (A-1)

(マグネシウム化合物の調製)

第一発明における実施例 I-1 と同様の方法により調製した。

(固体触媒成分の調製)

第一発明における実施例 I-1 と同様の方法により調製した。

(予備重合)

第一発明における実施例 I-1 と同様の方法により行なった。

(本重合)

内容積 200 リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で 3 mmol / kg-PP で、トリエチルアルミニ

ウムを 4 mmol/kg-PP で、ジシクロペンチルジメトキシシランを 0.4 mmol/kg-PP でそれぞれ供給し、重合温度 75°C 、重合圧力（全圧） $24 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ でプロピレン、エチレン及び1-ブテンを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、エチレン濃度は $3.5 \text{ mol}\%$ 、1-ブテン濃度は $3.5 \text{ mol}\%$ 、水素濃度は $11.0 \text{ mol}\%$ であった。

得られたポリマーの樹脂特性を測定し、表 III-1 に示した。

(2) プロピレン-エチレン-1-ブテン・ランダム共重合体 (A-2)

本重合を以下のように変更したこと、及び立体規則性指標 P を下記の算出方法により求めたこと以外は (A-1) と同様に行った。

内容積 200 リットル の攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で 3 mmol/kg-PP で、トリエチルアルミニウムを 4 mmol/kg-PP で、ジシクロペンチルジメトキシシランを 0.4 mmol/kg-PP でそれぞれ供給し、重合温度 75°C 、重合圧力（全圧） $24 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ でプロピレン、エチレン及び1-ブテンを反応させた。この時、所定のエチレン含量になるようにエチレン供給量を、所定の分子量になるように分子量調整剤の水素供給量を調整した。また、この時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、エチレン濃度は $3.3 \text{ mol}\%$ 、1-ブテン濃度は $3.8 \text{ mol}\%$ 、水素濃度は $11.5 \text{ mol}\%$ であった。

得られたポリマーの樹脂特性を測定し、表 III-1 に示した。

立体規則性指標 P (モル%) は、特開平 8-208909 号公報を参

考として、 ^{13}C -NMRスペクトルから次式を用いて算出した。このP値は共重合体分子鎖のプロピレン単位、及び／又は1-ブテン単位が頭一尾結合している領域におけるトライアド単位のアイソタクチック分率である。

$$P = \{ r / (r + s + t - h - i) \} \times 100$$

上記r, s, t等は、第一発明における表I-2に示すシグナルの強度である。例えばrは表中の番号rのシグナル強度である。なお、プロピレン-エチレン-1-ブテン・ランダム共重合体におけるPの算出方法については、前記〔樹脂特性の評価方法〕の①のア)、具体例としては(A-1)において記載した方法と本例において記載した方法があるが、実質的には多くの場合同一の結果を示すものである。両者が異なる場合には、本例の算出方法を用いることがより適切である。

(3) プロピレン系重合体 (B-1)

本重合を以下のように変更した以外は(A-1)と同様に行った。

内容積200リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/kg-PPで、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg-PPで供給し、本重合時にはジシクロペンチルジメトキシシランを供給せず、重合温度80℃、重合圧力(全圧)28kg/cm²Gでプロピレンの単独重合を行った。この時、所定の分子量になるように分子量調整剤の水素供給量を調整した。また、この時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、水素濃度は4.4mol%であった。また、JIS K 7210に準拠し測定したメルトインデックスは5.8g/10minであった。

得られたポリマーの樹脂特性を測定し、表III-1に示した。

(4) その他のプロピレン系重合体 (C-1)

(マグネシウム化合物の調整)

全て (A-1) と同様に行った。

(固体触媒成分 A の調整)

接触反応温度を 125℃ から 110℃ に変更し、脱水ヘプタンによる洗浄温度を 125℃ から 80℃ に変更した以外は (A-1) と同様に行った。

(予備重合)

全て (A-1) と同様に行った。

(本重合)

内容積 200 リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で 3 mmol / kg-PP で、トリエチルアルミニウムを 4 mmol / kg-PP で、ジシクロペンチルジメトキシシランを 0.4 mmol / kg-PP でそれぞれ供給し、重合温度 7.5℃、重合圧力 (全圧) 24 kg / cm² G でプロピレン、エチレン及び 1-ブテンを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の 1-ブテン含量になるように 1-ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、エチレン濃度は 5.4 mol %、1-ブテン濃度は 1.3 mol %、水素濃度は 9.5 mol % であった。

得られたポリマーの樹脂特性を測定し、表 III-1 に示した。

表 III-1

	A-1	A-2	C-1		B-1
T _{cA} °C	82.6	82.9	78.0	T _{cB} °C	116.3
T _{mt} °C	122.2	122.4	117.7	T _{mB} °C	164.7
$\alpha + \beta$ mol%	9.3	9.3	11.3	ΔH_B J/g	117
α mol%	6.1	5.8	10.5	T _{mB/2+10}	92
β mol%	3.2	3.5	0.8		
W _{pt} wt%	43.5	43.7	31.0		
W _{ht} wt%	2.5	2.5	6.4		
W _{ot} wt%	2.06	2.08	8.64		
E wt%	1.35	1.39	3.28		
M _l g/10min	6.1	6.9	4.2		
P mol%	99.1	99.1	99.5		
M _w /M _n	3.6	3.6	3.5		

〔実施例 III-1〕

(1) プロピレン系樹脂組成物

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) 90重量部とプロピレン重合体 (B-1) 10重量部を配合した樹脂組成物に、下記の添加剤を加え、東芝機械の Model 35B 押出機を用いて混練造粒した。

①酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガノックス 1010 :

1000 ppm

チバススペシャルティケミカルズ社のイルガフォス 168 :

1000 ppm

②中和剤

ステアリン酸カルシウム : 1000 ppm

③アンチブロッキング剤

富士シリシア社のシリカ系アンチブロッキング剤 : 2300 ppm

④スリップ剤

エルカ酸アミド : 500 ppm

(2) フィルム製膜

このようにして得たプロピレン系樹脂組成物のペレットから三菱重工業製 75 mm ϕ 押出機を用い、Tダイ出口における樹脂温度 243℃、チルロール温度 40℃、引取速度 150 m/min の条件にて膜厚 30 μ m のフィルムに成形した。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-2 に示した。表中、「実施例 III-1」については「実施例 1」と表記している。以下の実施例、及び比較例について、すべて同様である。

〔比較例 III-1〕

プロピレン系重合体 (B-1) を配合しなかった以外は、実施例 III-1 と同様に行った。しかし、耳部のチルロールリリース性が悪くなり、きれいなフィルムを得ることが出来なかった。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-2 に示した。

〔実施例 III-2〕

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) 98 重量部とプロピレン重合体 (B-1) 2 重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-1 と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得ら

れたフィルムの特性について表 III-2 に示した。

〔実施例 III-3〕

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) 94 重量部とプロピレン重合体 (B-1) 6 重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-1 と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-2 に示した。

〔実施例 III-4〕

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) 80 重量部とプロピレン重合体 (B-1) 20 重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-1 と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-2 に示した。

〔比較例 III-2〕

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) 50 重量部とプロピレン重合体 (B-1) 50 重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-1 と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-2 に示した。

〔実施例 III-5〕

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) の代わりに (A-2) を使用した以外は全て実施例 III-1 と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-3 に示した。

〔比較例 III-3〕

プロピレン系三元ランダム共重合体 (A-1) の代わりにその他のプロピレン系重合体 (C-1) を使用した以外は全て実施例 III-1 と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-3 に示した。

〔比較例 III-4〕

プロピレン系重合体（B-1）を配合しなかった以外は、実施例 III-5と同様に行った。しかし、耳部のチルロールリリース性が悪くなり、きれいなフィルムを得ることが出来なかった。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-3に示した。

〔実施例 III-6〕

プロピレン系三元ランダム共重合体（A-2）98重量部とプロピレン重合体（B-1）2重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-5と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-3に示した。

〔実施例 III-7〕

プロピレン系三元ランダム共重合体（A-2）94重量部とプロピレン重合体（B-1）6重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-5と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-3に示した。

〔実施例 III-8〕

プロピレン系三元ランダム共重合体（A-2）80重量部とプロピレン重合体（B-1）20重量部に配合比を変更した以外は全て実施例 III-5と同様に行った。樹脂組成物を構成する配合比、樹脂特性及び得られたフィルムの特性について表 III-3に示した。

表 III-2

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
配合比 A-1 重量部	90	100	98	94	80	50
B-1 重量部	10	0	2	6	20	50
結晶化温度 T _{cA} °C	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6	82.6
T _{cB} °C	116.3	—	116.3	116.3	116.3	116.3
樹脂組成物 T _c °C	96.0	82.6	86.6	91.0	102.5	110.6
T _m °C	108.9	122.4	119.4	112.0	110.7	118.7
0.75 T _m -5	76.6	86.8	84.5	79.0	78.0	84.0
W ₀ wt%	1.89	2.06	2.03	1.96	1.73	1.23
フィルム・ヒートシール温度 °C	121	きれいな	116	118	131	146
アンチブロッキング 性 N/m ²	10	フィルムが得	8	8	9	4
tan θ	0.19	られず	0.26	0.27	0.17	0.16
ヘイズ %	4.4		4.9	4.6	3.9	5.8
フィルムインパクト KJ/m	18		17	18	16	13
引張弾性率 MPa	730		680	690	640	990

表 III-3

	実施例 5	比較例 3	比較例 4	実施例 6	実施例 7	実施例 8
配合比 A-2 重量部	90		100	98	94	80
B-1 重量部	10	10	0	2	6	20
C-1 重量部		90				
結晶化温度 T _{cA} °C	82.9	78.0	82.9	82.9	82.9	82.9
T _{cB} °C	116.3	116.3	—	116.3	116.3	116.3
樹脂組成物 T _c °C	96.2	96.5	82.9	86.8	91.3	102.6
T _m °C	108.8	105.9	122.4	119.5	112.4	110.8
0.75 T _m -5	76.6	74.4	86.8	84.6	79.3	78.1
W _o wt%	1.91	7.82	2.08	2.05	1.98	1.74
フィルム・ヒートシール温度 °C	121	135	きれいな	117	119	131
アンチブロッキング 性 N/m ²	9	113	フィルムが得	7	8	8
tan θ	0.20	1.2	られず	0.25	0.26	0.19
ヘイズ %	4.3	カ-ド白化		4.8	4.6	3.8
フィルムインパクト KJ/m	18	18		18	17	17
引張弾性率 MPa	730	490		680	680	660

[第四発明]

「樹脂特性評価法」

① ^{13}C -NMRによる α 、 β 、 γ 及びPの測定

(ア) プロピレンとエチレン及び1-ブテンからなるプロピレン系三元ランダム共重合体の場合

共重合体中のエチレン単位の含有量 α （モル%）及び1-ブテン単位の含有量 β （モル%）、さらには立体規則性指標P（モル%）は、第二発明のところで記載した方法により測定した。

(イ) プロピレンとエチレンからなるプロピレン系二元ランダム共重合体の場合

プロピレンとエチレンからなるプロピレン系二元ランダム共重合体の場合についても上記の測定条件にて ^{13}C -NMRスペクトルを測定した。得られたプロピレン系ランダム共重合体の各シグナルの帰属を表 IV-1 に示す。なお、Pはプロピレン単位、Eはエチレン単位を示す。従って、PPPは、プロピレン単位が3個連続していることを、また、EEEは、エチレン単位が3個連続していることを示している。

表 IV - 1

番号	化学シフト	帰属
(1)	45.1~47.3	PPP $S\alpha\alpha$
(2)	38.0	$S\alpha\gamma$
(3)	37.5	$S\alpha\delta$
(4)	33.3	EPE $T\delta\delta$
(5)	31.0	PPE $T\beta\delta$
(6)	30.5	PEEE $S\gamma\delta$
(7)	30.0	EEE $S\delta\delta$
(8)	29.0	PPP $T\beta\beta$
(9)	27.3	PEE $S\beta\delta$
(10)	24.6	PEP $S\beta\beta$
(11)	21.3~22.7	$P\beta\beta$
(12)	20.6~21.3	$P\beta\beta$
(13)	19.8~20.6	$P\beta\beta$

プロピレン系ランダム共重合体中のエチレン単位の含有量 γ (重量%) は各シグナル強度から次式に従い算出した。

$$\gamma = [2X / (300 - X)] \times 100$$

$$X = (E_t / s) \times 100$$

$$E_t = I_{EEE} + 2/3 (I_{PEE} + I_{EPE}) + 1/3 (I_{PPE} + I_{PEP})$$

$$S = I_{EPE} + I_{PPE} + I_{EEE} + I_{PPP} + I_{PEE} + I_{PEP}$$

$$I_{EPE} = I(4)$$

$$I_{PPP} = I(8)$$

$$I_{PPE} = I(5)$$

$$I_{PEE} = I(9)$$

$$I_{EEE} = I(7) / 2 + I(6) / 4$$

$$I_{PEP} = I(10)$$

但し、例えば $I(1)$ は表 IV-1 におけるシグナルの番号 (1) のシグナル強度である。

また、立体規則性指標 P (モル%) は次式から算出した。

$$P = \{I(11) / (I(11) + I(12) + I(13) - I(4) - I(5))\} \times 100$$

この P 値は共重合体分子鎖のプロピレン連鎖領域におけるトライアッド単位のアイソタクチック分率である。なお、この式においては m_r 領域に現れる PPE 連鎖の中央のプロピレン単位のメチル炭素のシグナル強度は $T\beta\delta$ (5番のシグナル) のシグナル強度により代用している。また、 r_r 領域に現れる EPE 連鎖中のプロピレン単位のメチル炭素のシグナル強度を $T\delta\delta$ (4番のシグナル) のシグナル強度により代用している。

②昇温分別クロマトグラフ (TREF)

第一発明において記載したのと同じ方法により、 W_0 、 W_p 、 W_H を求めた。

③示差走査型熱量計 (DSC) による共重合体の融点 T_m (°C)

パーキンエルマー社製のDSC 7型示差走査型熱量計を用いて測定した。あらかじめ試料10mgを窒素雰囲気化230°Cで3min溶融し

た後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 20°C まで降温する。この温度で 3min 保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させて得られた融解吸熱曲線の最大ピークのピークトップ温度を融点とした。

④共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出量E（重量%）

第一発明において記載したのと同じ方法により求めた。

⑤メルトインデックスMI（ $\text{g}/10\text{min}$ ）

JIS K7210に従い、温度 230°C 、荷重 2160g で測定した。

⑥ 分子量分布（ M_w/M_n ）

第一発明において記載したのと同じ方法により求めた。

「積層体の評価法」

成形した積層体は全て温度 40°C にて24時間のアニール処理を行い、更に温度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\pm 10\%$ で16時間以上の状態調節した後、同じ温度、湿度条件下で測定を行った。

①アンチブロッキング性

測定条件1として、2枚の積層体について、一方の積層体の反金属ロール面（＝ヒートシール面）と他方の積層体の同じく反金属ロール面（＝ヒートシール面）とを以下の条件にて密着させた。その後、密着させた2枚の積層体を $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の治具にそれぞれを固定し、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の面積の密着強度（単位： N/m^2 ）を以下の条件の引剥試験により測定した。密着強度が小さいほどアンチブロッキング性が優れる。

密着条件：

温度 50°C 、7日間、荷重 $15\text{g}/\text{cm}^2$ 、面積 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$

引剥試験条件：

テストスピード：20 mm/min

ロードセル：2 kg

また、測定条件2として密着面を反金属ロール面（＝ヒートシール面）と金属ロール面（＝ラミネート面）に変更したこと以外は測定条件1と同様に行った。

②ヒートシール温度

第一発明において記載したのと同じ方法により求めた。

③透明性（ヘイズ）

JIS K7105に従い測定した。

④引張弾性率

第一発明において記載したのと同じ方法により求めた。

〔実施例 IV-1〕

（マグネシウム化合物の調製）

第一発明における実施例 I-1 と同様の方法により調製した。

（固体触媒成分の調製）

第一発明における実施例 I-1 と同様の方法により調製した。

（予備重合）

第一発明における実施例 I-1 と同様の方法により行なった。

（重合）

内容積200リットルの攪拌器付重合槽に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3 mmol/kg-PPで、トリエチルアルミニウムを4 mmol/kg-PPで、ジシクロペンチルジメトキシシランを0.4 mmol/kg-PPでそれぞれ供給し、重合温度75℃、重合圧力（全圧）24 kg/cm²Gでプロピレン、エチレン及び1-ブテンを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1-ブテン含量になるように1-ブテン供給量を、さ

らに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は3.3モル%、1-ブテン濃度は3.8モル%、水素濃度は11.5モル%であった。このようにしてプロピレン系三元ランダム共重合体〔A-1〕を得た。

(ペレット化及び製膜)

こうして得られたプロピレン系ランダム共重合体のパウダーについて前記の「樹脂特性評価法」に従い評価した結果を表 IV-2 に示した。また、プロピレン系ランダム共重合体のパウダーに、下記の添加剤処方を施し、東芝機械(株)の Model 35 B 押出機にてペレット化した。

①酸化防止剤

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガノックス 1010 :

1000 ppm

チバスペシャルティケミカルズ社のイルガフオス 168 :

1000 ppm

②中和剤

ステアリン酸カルシウム : 1000 ppm

③アンチブロッキング剤

富士シリシア社のシリカ系アンチブロッキング剤 : 2300 ppm

④スリップ剤

エルカ酸アミド : 500 ppm

(積層体の成形)

江新エンジニアリング社のTダイ、俵谷鉄工所製のフィードブロック部、プラコー社製のEX40型押出機(No. 1)、田辺プラスチック機械社製のVS30-26型押出機(No. 2)、陸亜社製のRT-3-30型押出機(No. 3、及びNo. 4の2台)からなるフィードブ

ロック型Tダイの多層積層体成形機を用いた。層構成はNO. 2押出機により押出された樹脂が2層に分割され、第一チルロール面の反対側から順にNO. 1/NO. 2/NO. 4/NO. 2/NO. 3 の4種5層構成になる。本発明の実施例 IV-1 においてはNO. 1押出機から上記のプロピレン系ランダム共重合体 [A-1] のペレットを、NO. 2、及びNO. 4押出機から出光ポリプロ F-724NPを、NO. 3押出機から出光ポリプロ F-704NPを押出して、プロピレン系ランダム重合体 [A-1] 層/F-724NP層/F-704NP層=1/3/1の層厚み比で全厚み30 μ mの積層体を成形した。このときフィードブロック部及びTダイ出口の樹脂温度は230℃、チルロール温度は30℃、引取速度は25m/minに設定した。得られた積層体について、前記「積層体の評価法」に従い評価した結果を表 IV-3 に示した。表中、「実施例 IV-1」については「実施例 1」と表記している。以下の実施例及び比較例について、すべて同様である。

〔実施例 IV-2〕

NO. 2、及びNO. 4押出機から出光ポリプロ F-724NPの代わりに出光ポリプロ F-704NPを押出したこと以外は実施例 IV-1と同様に行った。なおこのときの多層積層体の層構成はプロピレン系ランダム重合体 [A-1] 層/F-704NP層=1/4（厚み比）である。得られた結果を表 IV-3 に示した。

〔比較例 IV-1〕

プロピレンランダム共重合体 [A-1] の代わりに出光ポリプロ F-744NPを使用したこと以外は実施例 IV-1と同様に行った。得られた結果を表 IV-2 及び表 IV-3 に示した。

〔比較例 IV-2〕

プロピレンランダム共重合体 [A-1] の代わりに出光ポリプロ F

－744NPを使用したこと以外は実施例 IV－2 と同様に行った。得られた結果を表 IV－3 に示した。

〔比較例 IV－3〕

プロピレンランダム共重合体〔A－1〕の代わりに以下のように製造したプロピレン系ランダム共重合体〔B－1〕を使用したこと以外は実施例 IV－1 と同様に行った。得られた結果を表 IV－3 に示した。

(1) プロピレン系重合体〔B－1〕の製造

① マグネシウム化合物の調整

実施例 IV－1 と同様に行った。

② 固体触媒成分(A)の調整

接触反応温度を125℃から110℃に変更し、脱水ヘプタンによる洗浄温度を125℃から80℃に変更した以外は実施例 IV－1 と同様に行った。

③ 予備重合

実施例 IV－1 と同様に行った。

④ 本重合

内容積200リットルの攪拌機付き重合装置に前記の固体触媒成分を成分中のチタン原子換算で3mmol/kg-PP、トリエチルアルミニウムを4mmol/kg-PPで、ジシクロペンチルジメトキシシランを0.4mmol/kg-PPで、それぞれ供給し、重合温度75℃、重合圧力(全圧)24kg/cm²Gでプロピレン、エチレン及び1－ブテンとを反応させた。この時所定のエチレン含量なるようにエチレン供給量を、また所定の1－ブテン含量になるように1－ブテン供給量を、さらに所定の分子量になるように分子量調節剤の水素供給量を調節した。またこの時の重合装置内ガス組成をガスクロマトグラフにより分析したところ、エチレン濃度は5.4モル%、1－ブテン濃度は1.3モル%、

水素濃度は9.5モル%であった。

〔比較例 IV-4〕

プロピレンランダム共重合体〔A-1〕の代わりに前記で得たプロピレン系ランダム共重合体〔B-1〕を使用したこと以外は実施例 IV-2と同様に行った。得られた結果を表 IV-3に示した。

表 IV-2

	項 目	[A-1]	F-744NP	[B-1]
ガス濃度	水素 (モル%)	11.5	—	9.5
	エチレン (モル%)	3.3	—	5.4
	1-ブテン (モル%)	3.8	—	1.3
樹 脂 特 性	エチレン含量 (γ) (重量%)	—	4.0	—
	エチレン含量 (α) (モル%)	5.8	—	10.5
	1-ブテン 含量 (β) (モル%)	3.5	—	0.8
	$\alpha + \beta$ (モル%)	9.3	—	11.3
	$\alpha - \beta$ (モル%)	2.3	—	9.7
	90-7 ($\alpha + \beta$)	24.9	—	10.9
	0.2($\alpha + \beta$) + 0.6	2.46	—	2.86
	(3 + 2 γ)/4	—	2.75	—
	160-5 γ	—	140	—
	(2 γ + 15) / 10	—	2.3	—
	90 - 12 γ	—	42	—
	Wp (重量%)	43.7	39.9	31.0
	W0 (重量%)	2.08	3.28	8.64
	WH (重量%)	2.5	2.0	6.4
	沸騰ジエチルエーテル抽出量 (重量%)	1.4	2.0	3.28
	メルトインデックス (g/10分)	6.9	7.6	4.2
	立体規則性指標	99.1	98.8	99.5
	Mw/Mn	3.6	4.2	3.5
	Tm (°C)	122.4	135.9	117.7

表 IV-3

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ヒートシール層	A-1	A-1	F-744NP	F-744NP
中間層	F-724NP	F-704NP	F-724NP	F-704NP
ラミネート層	F-704NP	F-704NP	F-704NP	F-704NP
ヘイズ (%)	4.8	5.8	4.9	5.7
アンチブロッキング性				
測定条件1 N/m^2	17	16	19	20
測定条件2 N/m^2	7	5	8	8
引張弾性率 MPa	920	1070	890	1090
ヒートシール温度 $^{\circ}C$	115	120	127	129

	比較例 3	比較例 4
ヒートシール層	B-1	B-1
中間層	F-724NP	F-704NP
ラミネート層	F-704NP	F-704NP
ヘイズ (%)	ブリード白化	ブリード白化
アンチブロッキング性		
測定条件1 N/m^2	100以上	100以上
測定条件2 N/m^2	100以上	100以上
引張弾性率 MPa	860	1070
ヒートシール温度 $^{\circ}C$	135	136

産業上の利用分野

以上に述べたように、本発明によれば、ポリプロピレンのフィルムが本来有する剛性、透明性及び防湿性等の好ましい特性を損なうことなく、優れたヒートシール性を発現し、かつ高速製袋に必要なスリップ性及びアンチブロッキング性を兼ね備えたフィルムを得ることができる。また製膜速度を高速化してもフィルム品質の低下が極めて小さく、さらには、成形性やフィルム特性が改良されたものである。

請 求 の 範 囲

1. プロピレン、エチレン及び1-ブテンの共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%)) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%)) の和 ($\alpha + \beta$) が0.1～1.5である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C) としたとき、
($T_p - 5$) °C ～ ($T_p + 5$) °Cの温度範囲において溶出する量 W_p (重量%) が20以上である

③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の (I-1) ～ (I-3) の関係を満たす

0.1 ≤ ($\alpha + \beta$) < 2の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (I-1)

2 ≤ ($\alpha + \beta$) < 1.2の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (I-2)

1.2 ≤ ($\alpha + \beta$) ≤ 1.5の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (I-3)

2. プロピレン、エチレン及び1-ブテンの共重合体であって、下記の④～⑥を満たす請求項1記載のプロピレン系ランダム共重合体。

④ α と β の差 ($\alpha - \beta$) が下記 (I-4) 式の関係を満たす
 $-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5$. . . (I-4)

⑤ W_p と ($\alpha + \beta$) が下記 (I-5) 式の関係を満たす
 $90 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p$. . . (I-5)

⑥ W_0 と ($\alpha + \beta$) が下記の (I-6) ～ (I-8) の関係を満たす

0.1 ≤ ($\alpha + \beta$) < 4の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (I-6)

4 ≤ ($\alpha + \beta$) < 1.4の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta - 2) / 2$. . . (I-7)

1.4 ≤ ($\alpha + \beta$) ≤ 1.5の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (I-8)

3. $W0$ と $(\alpha + \beta)$ が下記の (I-9) 及び (I-10) の関係を満たす請求項1または2記載のプロピレン系ランダム共重合体。

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 4$ の場合、 $W0 \leq 0.5$. . . (I-9)

$4 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $W0 \leq (\alpha + \beta - 3) / 2$
. . . (I-10)

4. $(T_p + 5)^\circ\text{C}$ 以上の温度範囲において溶出する量 WH (重量%) と $(\alpha + \beta)$ が下記式 (I-11) の関係を満たす請求項1～3のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

0. $1 \leq WH \leq (\alpha + \beta)$. . . (I-11)

5. 共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E (重量%) と $(\alpha + \beta)$ が下記式 (I-12) 及び (I-13) の関係を満たす請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 12$ の場合、 $E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6$
. . . (I-12)

$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $E \leq 3$. . . (I-13)

6. メルトインデックス MI ($\text{g}/10\text{min}$) が $0.1 \sim 200\text{g}/10\text{min}$ である請求項1～5のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

7. ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標 (P (モル%)) が98モル%以上である請求項1～6のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

8. ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 (M_w/M_n) が2～6である請求項1～7のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体。

9. 請求項1～7のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体からなるフィルム。

10. (i) プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体に、(ii) 核剤を配合してなるプロピレン系ランダム共重合体組成物であって、示差走査型熱量計(DSC)で測定した、結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_c (°C)と融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m (°C)とが、下記式(II-1)

$$T_c \geq 0.75 \times T_m - 5 \quad \dots (II-1)$$

を満たし、かつ昇温分別クロマトグラフの0°C以下の範囲において溶出する量 W_0 (重量%)が6重量%以下であることを特徴とするプロピレン系ランダム共重合体組成物。

11. (i) プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③の条件を満たすプロピレン系ランダム共重合体に、(ii) 核剤を配合してなるプロピレン系ランダム共重合体組成物。

- ① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%)と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%)との和($\alpha + \beta$)が0.1～1.5モル%であり、
 ② 昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_{pt} (°C)としたとき、($T_{pt} - 5$)°C～($T_{pt} + 5$)°Cの温度範囲において溶出する量 W_{pt} (重量%)が20重量%以上であり、
 ③ 昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} (重量%)と前記($\alpha + \beta$)が下記式(II-2)～(II-4)の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ のとき、 } W_{0t} \leq 1 \quad \dots (II-2)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 1.2 \text{ のとき、 } W_{0t} \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (II-3)$$

$$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5 \text{ のとき、 } W_{0t} \leq 6 \quad \dots (II-4)$$

12. (ii) 成分の配合量が、(i) 成分100重量部に対して0.

001～5重量部である請求項10又は11に記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

13. (i) 成分において、メルトインデックスMI (g/10min) が0.1～200g/10minである請求項10～12のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

14. (i) 成分において、 ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の立体規則性指標P (モル%) が98モル%以上である請求項10～13のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物。

15. 請求項10～14のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物からなるフィルム。

16. 請求項1～14のいずれかに記載のプロピレン系ランダム共重合体組成物を少なくともその一層成分とする多層フィルム。

17. (A) プロピレン、エチレン及び1-ブテンからなるプロピレン系ランダム共重合体55～99重量部、(B) 示差走査型熱量計により測定した結晶化温度 T_{CB} (°C) が(A)成分の同結晶化温度 T_{CA} (°C) より高いプロピレン系重合体45～1重量部からなる樹脂組成物であって、示差走査型熱量計により測定した結晶化曲線における最高温度側のピークトップ温度 T_C (°C) と融解曲線における最低温度側のピークトップ温度 T_m (°C) とが式 (III-1)

$$T_C \geq 0.75 \times T_m - 5 \quad \dots (III-1)$$

の関係を満たし、かつ昇温分別クロマトグラフィー (TREF) の0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (wt%) が6wt% 以下であるプロピレン系樹脂組成物。

18. (A) 成分が、昇温分別クロマトグラフィー (TREF) において主溶出ピーク温度を T_p (°C) とし、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶出する量を W_p (wt%) とした場合、式 (III-2)

$$20 \leq W_p \leq 65 \quad \dots (III-2)$$

の関係を満足するプロピレン、エチレン及び／又は１－ブテンからなるプロピレン系ランダム共重合体である請求項１７記載のプロピレン系樹脂組成物。

１９．示差走査型熱量計により測定した（Ｂ）成分の結晶化温度 T_{CB} （℃）が（Ａ）成分の同結晶化温度 T_{CA} （℃）より１０℃以上高い請求項１７又は１８に記載のプロピレン系樹脂組成物。

２０．（Ａ）成分が、下記（ａ１）～（ａ３）の性状を有するプロピレン、エチレン及び１－ブテンからなるプロピレン系三元ランダム共重合体である請求項１７～１９のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

（ａ１） ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α （モル％）及び１－ブテン単位の含有量 β （モル％）の和（ $\alpha + \beta$ ）（モル％）が０．１～１５モル％であり、

（ａ２）昇温分別クロマトグラフィー（TREF）において主溶出ピーク温度を T_{pt} （℃）とした場合、 $(T_{pt} - 5)^\circ C \sim (T_{pt} + 5)^\circ C$ の温度範囲で溶出する量 W_{pt} （wt％）が２０wt％以上であり、及び

（ａ３）昇温分別クロマトグラフィー（TREF）の０℃以下の温度範囲において溶出する量 W_{0t} （wt％）と（ $\alpha + \beta$ ）（モル％）が下記式（II I-3）～（III-5）の関係を満たす。

$$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2 \text{ の場合、 } W_{0t} \leq 1 \quad \dots (III-3)$$

$$2 \leq (\alpha + \beta) < 12 \text{ の場合、 } W_{0t} \leq (\alpha + \beta) / 2 \quad \dots (III-4)$$

$$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15 \text{ の場合、 } W_{0t} \leq 6 \quad \dots (III-5)$$

２１．（Ｂ）成分が、示差走査型熱量計により測定した融解曲線における示差熱量 ΔH_B （J/g）と融点 T_{mB} （℃）が式（III-7）の関係を満たすプロピレン系重合体である請求項１７～２０のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

$$\Delta H B \geq T m B / 2 + 10 \quad \cdots (III-7)$$

22. 請求項17～21のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物からなるフィルム。

23. 最外層の少なくとも一方が下記のプロピレン系重合体[A]及びプロピレン系重合体[B]からなる層により構成されているプロピレン系樹脂多層積層体。

プロピレン系重合体 [A]

プロピレンとエチレンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体。

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 γ が0.2～10重量%である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p が20重量%以上である

③昇温分別クロマトグラフの0°C以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%)と γ が下記(A1)式の関係を満たす

$$W_0 \leq (3 + 2\gamma) / 4 \quad \cdots (A1)$$

プロピレン系重合体 [B]

プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%)と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%)の和($\alpha + \beta$)が0.1～1.5である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (°C)としたとき、 $(T_p - 5)^\circ\text{C} \sim (T_p + 5)^\circ\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p が

20重量%以上である

③昇温分別クロマトグラフの0℃以下の温度範囲において溶出する量W₀ (重量%) と $(\alpha + \beta)$ が下記の (B1) ~ (B3) の関係を満たす

0. $1 \leq (\alpha + \beta) < 2$ の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (B1)

$2 \leq (\alpha + \beta) < 12$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (B2)

$12 \leq (\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (B3)

24. プロピレン系重合体 [A] がさらに下記の関係を満たす請求項23記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

④示差走査型熱量計 (DSC) により測定した共重合体の融点 T_m (℃) と γ が下記式 (A2) の関係を満たす

$T_m \leq 160 - 5\gamma$. . . (A2)

25. プロピレン系重合体 [A] がさらに下記の関係を満たす請求項23または24記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑤昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p (℃) としたとき、 $(T_p + 5)$ ℃以上の温度範囲において溶出する量 W_H (重量%) と γ が下記式 (A3) の関係を満たす

0. $1 \leq W_H \leq 3\gamma$. . . (A3)

26. プロピレン系重合体 [A] がさらに下記の関係を満たす請求項23~25のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑥共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量 E が2.5重量%以下であり、かつ E と γ が下記式 (A4) の関係を満たす

$E \leq (2\gamma + 15) / 10$. . . (A4)

27. プロピレン系重合体 [A] における γ が3~7重量%である請求項23~26のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

28. 最外層の少なくとも一方が下記のプロピレン系重合体 [B] となる層により構成されているプロピレン系樹脂多層積層体。

プロピレン系重合体 [B]

プロピレン、エチレン及び1-ブテンのランダム共重合体であって、下記の①～③を満たすプロピレン系ランダム共重合体

① ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中のエチレン単位の含有量 α (モル%) と ^{13}C -NMRにより測定した共重合体中の1-ブテン単位の含有量 β (モル%) の和 ($\alpha + \beta$) が $0.1 \sim 1.5$ である

②昇温分別クロマトグラフの主溶出ピーク温度を T_p ($^{\circ}\text{C}$) としたとき、
($T_p - 5$) $^{\circ}\text{C} \sim (T_p + 5)$ $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において溶出する量 W_p が 20 重量%以上である

③昇温分別クロマトグラフの 0°C 以下の温度範囲において溶出する量 W_0 (重量%) と ($\alpha + \beta$) が下記の (B1) ～ (B3) の関係を満たす

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 2$ の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (B1)

$2 \leq (\alpha + \beta) < 1.2$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta) / 2$. . . (B2)

$1.2 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (B3)

29. プロピレン系重合体 [B] がさらに下記④～⑥の関係を満たす請求項23又は28に記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

④ α と β の差 ($\alpha - \beta$) が下記 (B4) 式の関係を満たす
 $-5 \leq (\alpha - \beta) \leq 5$. . . (B4)

⑤ W_p と ($\alpha + \beta$) が下記 (B5) 式の関係を満たす
 $9.0 - 7(\alpha + \beta) \leq W_p$. . . (B5)

⑥ W_0 と ($\alpha + \beta$) が下記の (B6) ～ (B8) の関係を満たす

$0.1 \leq (\alpha + \beta) < 4$ の場合、 $W_0 \leq 1$. . . (B6)

$4 \leq (\alpha + \beta) < 1.4$ の場合、 $W_0 \leq (\alpha + \beta - 2) / 2$. . . (B7)

$1.4 \leq (\alpha + \beta) \leq 1.5$ の場合、 $W_0 \leq 6$. . . (B8)

30. プロピレン系重合体 [B] がさらに下記の関係を満たす請求項

23, 28又は29に記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑦W0と $(\alpha + \beta)$ が下記の(B9)及び(B10)の関係を満たす

0.1 ≤ $(\alpha + \beta)$ < 4の場合、 $W0 \leq 0.5$. . . (B9)

4 ≤ $(\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $W0 \leq (\alpha + \beta - 3) / 2$. . . (B10)

31. プロピレン系重合体[B]がさらに下記の関係を満たす請求項23及び28～30のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑧(Tp + 5)℃以上の温度範囲において溶出する量WH (重量%)と $(\alpha + \beta)$ が下記式(B11)の関係を満たす

0.1 ≤ WH ≤ $(\alpha + \beta)$. . . (B11)

32. プロピレン系重合体[B]がさらに下記の関係を満たす請求項23及び28～31のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

⑨共重合体中の沸騰ジエチルエーテル抽出成分量E (重量%)と $(\alpha + \beta)$ が下記式(B12)及び(B13)の関係を満たす

0.1 ≤ $(\alpha + \beta)$ < 12の場合、 $E \leq 0.2(\alpha + \beta) + 0.6$. . . (B12)

12 ≤ $(\alpha + \beta) \leq 15$ の場合、 $E \leq 3$. . . (B13)

33. プロピレン系重合体[A]及びプロピレン系重合体[B]のメルトリンデックスMIが0.1～200g/10minである請求項23～32のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

34. プロピレン系重合体[A]及びプロピレン系重合体[B]の¹³C-NMRにより測定した立体規則性指標Pが98モル%以上である請求項23～33のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

35. プロピレン系重合体[A]及びプロピレン系重合体[B]のゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比(Mw/Mn)が2～6である請求項23～34のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

36. 引張弾性率 TM (MPa) とヒートシール温度 HST (°C) が以下の関係を満たす請求項23～35のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

$$TM \geq 40 \times HST - 4000 \quad (HST \geq 115)$$

かつ、

$$TM \geq 600 \quad (HST < 115)$$

37. プロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B]、又はプロピレン系重合体 [B] からなる最外層の少なくとも一方と、最外層と少なくともエチレン含有量が異なるプロピレン系重合体 [A] 及び／又はプロピレン系重合体 [B] から選ばれる少なくとも一層以上の層を積層してなる請求項23～36のいずれかに記載のプロピレン系樹脂多層積層体。

38. 請求項23～37のいずれかに記載のプロピレン系多層積層体であって、Tダイキャスト成形法により得られたプロピレン系樹脂多層積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F210/06, C08J5/18, C08L23/14, B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F210/06, C08J5/18, C08L23/14, B32B27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-48812, A (Tokuyama Corp.), 18 February, 1997 (18.02.97), Claims; Par. Nos. [0021]-[0048]; Table 1-3 (Family: none)	1-38
Y	JP, 9-31265, A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0005], [0049]-[0062]; Table 1 (Family: none)	1-38
Y	JP, 7-233221, A (TOSOH CORPORATION), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; Par. Nos. [0015]- [0055]; Table 1-4; Fig. 1 (Family: none)	1-38
Y	JP, 7-32559, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims; Par. Nos. [0149]-[0158] (Family: none)	1-38

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2000 (07.01.00)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 577407, A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED), 05 January, 1994 (05.01.94), page 3 line 25 to page 4 line 56, page 10, 11 & JP, 6-73132, A Claims; Par. Nos. [0013]-[0022]; Tables 1, 2; Fig. 1 & CA, 2098664, A	1-38
Y	JP, 5-117329, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), Claims; Par. No. [0020]; Tables 1, 2 (Family: none)	1-38

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05478

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/06, C08J5/18, C08L23/14, B32B27/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F210/06, C08J5/18, C08L23/14, B32B27/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-48812, A (株式会社トクヤマ) 18. 2月. 1997 (18. 02. 97), 特許請求の範囲, 0021-0048段落, 表1-3 (ファミリーなし)	1-38
Y	JP, 9-31265, A (日本石油化学株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97), 特許請求の範囲, 0005段落, 0049-0062段落, 表1 (ファミリーなし)	1-38

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子



4J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-233221, A (東ソー株式会社) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 特許請求の範囲, 0015-0055段落, 表1-4, 図1 (ファミリーなし)	1-38
Y	JP, 7-32559, A (三井石油化学工業株式会社) 3. 2月. 1995 (03. 02. 95), 特許請求の範囲, 0149-0158段落 (ファミリーなし)	1-38
Y	EP, 577407, A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 5. 1月. 1994 (05. 01. 94), page 3 line 25 - page 4 line 56, page 10, 11 & JP, 6-73132, A 特許請求の範囲, 0013-0022段落, 表1, 表2, 図1 & CA, 2098664, A	1-38
Y	JP, 5-117329, A (三菱油化株式会社) 14. 5月. 1993 (14. 05. 93), 特許請求の範囲, 0020段落, 表1, 表2 (ファミリーなし)	1-38